

Einfluss der Polymermodifizierung auf die Dauerhaftigkeit von Zementmörteln unter Sulfateinwirkung

Von der
Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktoringenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Claudia Kasischke
geboren am 05. Juli 1974
in Münster

Eingereicht am 09. Februar 2011

Disputation am 12. April 2011

Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. K. P. Großkurth
Prof. Dr.-Ing. H. Schorn

2011

für

Lily & Alia

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. K. P. Großkurth für die stete Förderung, die vielen fachlichen Anregungen und für die persönlichen Rahmenbedingungen, die diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schorn danke ich für sein Interesse an der Arbeit und die Bereitschaft zur Berichterstattung.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. E.h. F. Rostásy für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Budelmann für seine Mitwirkung als Prüfer.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Fachgebietes „Struktur und Anwendung der Baustoffe“ danke ich für die vielseitige Mithilfe - bei der Probenherstellung und den zahlreichen Analysen und vor allem für das jederzeit „offene Ohr“ und die Hilfe bei den gelegentlichen Problemen des Arbeits- und Lebensalltags. Mein herzlicher Dank.

Ganz besonders danke ich meiner „kleinen“ und „großen“ Familie für die vielfältige Unterstützung!

Braunschweig, im April 2011

Claudia Kasischke

Kurzfassung

Als Instandsetzungsmörtel werden heute im Allgemeinen polymermodifizierte Mörtel und Betone (PCC) eingesetzt. Häufig wird dabei unter Berufung auf eine durch eine Porenradienverkleinerung im Zementstein erwartete höhere Dichtigkeit der PCC gegenüber dem rein zementgebundenen System eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen von außen eindringende Schadstoffe angenommen. Vereinzelt Untersuchungen zur Sulfatbeständigkeit von PCC zeigen, dass sich die Polymermodifizierung auch negativ auswirken kann. Hier besteht erheblicher Klärungsbedarf.

Im Laufe der der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen hat sich jedoch gerade die geringere Porosität gekoppelt mit einem ungünstigen Polymer als nachteilig hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der jeweiligen PCC erwiesen. Für die Definition eines günstigen/ungünstigen Polymeren verfolgen die Untersuchungen das Ziel einer Wichtung der durch eine Polymermodifizierung geänderten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit der PCC. Hierbei stehen die Porosität, getrennt nach Gesamtporenvolumen, kapillarem Saugvermögen und Porenradienverteilung, und die Festigkeit der PCC, vorrangig die (Biege-) Zugfestigkeit im Vordergrund. Zusätzlich sind seitens des Polymers die Quellsfähigkeit sowie Veränderungen des Polymers unter Sulfateinwirkung, die wiederum Einfluss auf die aufgeführten Parameter haben, zu berücksichtigen. Hier seien beispielhaft die Zugfestigkeit und die Dehnung des Polymers genannt.

Die Quellsfähigkeit der eingesetzten Polymerdispersionen begründet die Verschlechterung der Sulfatbeständigkeit der PCC gegenüber der kunststofffreien Referenz. Im Vergleich der PCC untereinander ermöglicht das aufgestellte Ranking der genannten Faktoren, anhand weniger Kurzzeitprüfungen die Eignung einer Polymerdispersion zur Modifizierung von Mörteln unter – auch nur geringer – Sulfatbelastung im Vorfeld einzuschätzen.

Darüber hinaus ergeben sich einerseits neue Diskussionsansätze zur grundsätzlichen Eignung quellfähiger Polymerdispersionen auch für die Instandsetzung anderweitig geschädigter Betonbauteile. Andererseits wird ein Lösungsansatz in Form einer neuartigen Polymerdispersion aufgezeigt, die zum einen die Sulfatbeständigkeit eines Zementmörtels verbessert und zum anderen durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe einen Beitrag zur ökologischen Nachhaltigkeit des Reparaturmörtels leistet.

abstract

The characteristics of cement concrete for repair applications are often modified by polymer additives. The PCC (**p**olymer **c**ement **c**oncrete) frequently exhibits a reduction of pore radius resulting in higher density. Due to the reduced porosity, PCC is believed higher resistance against penetration by pollutants. Limited research conducted in the past indicated that the polymer modification also can have a negative effect on the durability of PCC, but that has not been sufficiently studied and explained yet.

During this work it was found that lower porosity of the PCC can cause a reduction of the PCC resistance to sulphates for certain polymers. For the definition of an unfavourable/ favourable polymer the aim of this work is a weighting of the characteristics changed by a polymer modification with regard to its effect on the durability of the PCC. Characteristics such as pore volume, capillarity, distribution of pore radii and tensile strength of the PCC were measured as well as swellability and changes of the polymer under sulphate attack were studied. The resulting changes in properties were correlated with the resistance to sulphates.

The swellability of the polymer has most negative effect on the sulphate resistance of PCC compared to unmodified concrete. A ranking system that can be used to assess suitability of a polymer additive for PCC due to sulphate exposure was developed.

Several new approaches to applications of polymer dispersions as additives to concrete for repair applications are proposed and an initial solution to solve the problem was developed by a new polymer dispersion based on renewable-material with increased sulphate-attack resistance of PCC.

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung	1
2	Stand der Erkenntnisse	3
2.1	Allgemeines	3
2.2	Betongefüge	3
2.3	Betonkorrosion durch äußeren Sulfatangriff	9
2.3.1	Allgemeines	9
2.3.2	Mögliche Schadminerale	9
2.3.3	Theorien zur Ettringitbildung	11
2.3.4	Einfluss der Porosität auf das Schädigungspotential von Ettringit	14
2.3.5	Einfluss der Porenlösung auf das Schädigungspotential von Ettringit	15
2.3.6	Einfluss der Temperatur auf das Schädigungspotential von Ettringit	18
2.3.7	Prüfverfahren zum äußeren Sulfatangriff	20
2.4	Polymermodifizierung zementgebundener Mörtel	21
2.4.1	Allgemeines	21
2.4.2	Eigenschaften der eingesetzten Polymere	22
2.4.3	Einfluss der Polymermodifizierung auf die Hydratation	26
2.4.4	Gefügebildung der PCC	28
2.4.5	Mechanisch-technologische Kenndaten der PCC	30
2.4.6	Porosität und Dauerhaftigkeit der PCC	33
2.5	Sulfatbeständigkeit polymermodifizierter Mörtel (PCC)	35
3	Material und Prüfprogramm	39
3.1	Materialien	39
3.2	Prüfprogramm	42
4	Ergebnisse	47
4.1	Allgemeines	47
4.2	Mechanisch-technologische und strukturelle Grundlagendaten	47
4.3	Beständigkeit der Polymerfilme in Natriumsulfatlösung	57
4.4	Dehnungsverlauf sowie makroskopische Rissentstehung und -wachstum	61
4.5	Bestimmung des Phasenbestandes an Schadmineralen	69
4.6	Strukturuntersuchungen der Mörtel	76
4.7	Wichtung der durch eine Polymermodifizierung geänderten Parameter bezüglich der Dauerhaftigkeit der PCC	85
4.8	Einfluss der Polymermodifizierung auf HS-zementgebundene Mörtel	95
4.9	Besonderheiten der gesteinskörnungsfreien Zementsteinproben	102
5	Diskussion	111
6	Zusammenfassung	121
7	Literatur	127
	Anhang	A1

Abkürzungen

AFm	Aluminatferrit-Monosulfat
AFt	Aluminatferrit-Trisulfat
C ₃ A	Calciumtrialuminatsulfathydrat
C ₄ AF	Calciumalumiantferrit
C ₂ S	Calciumdisilikat
C ₃ S	Calciumtrisilikat
CEM I	Portlandzement
CEM I-HS	Portlandzement, hochsulfatbeständig nach DIN 1164-10 [129]
CEM III	Hochofenzement
CEM III-HS	Hochofenzement, hochsulfatbeständig nach DIN 1164-10 [129]
CSH	Calciumsilikathydrat
CC	c ement c oncrete, Zementmörtel/-beton
PCC	p olymer c ement c oncrete, polymermodifizierter Mörtel/Beton
PIC	p olymer i mpregnated c oncrete, polymerimprägnierter Mörtel/Beton
PC	p olymer c oncrete, Reaktionsharzbeton
XRD	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenmikroanalyse
XA3	Expositionsklasse für Beton nach DIN 4030-1 [91]
MFT	Mindestfilmbildetemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
D	Dispersion, durchnummeriert
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
Ref	Referenz = kunststofffreier Mörtel
Ref-I-HS	Portlandzement-Referenz, hochsulfatbeständig nach DIN 1164-10 [129]
Ref-III-HS	Hochofenzement-Referenz, hochsulfatbeständig nach DIN 1164-10 [129]
Ref-Z	Referenz-Zementstein = kunststofffreier Zementstein

1 Problemstellung

Das Sulfattreiben als korrosiver Prozess zementgebundener Baustoffe ist seit mehr als 100 Jahren bekannt. Obgleich die Ergebnisse der diesbezüglichen Zementforschung der letzten Jahrzehnte zu deskriptiven Anforderungen für sulfatbeständige Zemente im Hinblick auf deren chemisch-mineralogische Zusammensetzung geführt haben, die auch Eingang in die deutsche Normung fanden, handelt es sich nach wie vor um ein hochaktuelles Thema. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass zum einen trotz intensiver Forschungsbemühungen die Ursachen des Sulfattreibens nicht abschließend geklärt sind und zum anderen sich die genannten Anforderungen an sulfatbeständige Zemente in erster Linie auf die Reduzierung der durch die Sulfateinwirkung hervorgerufenen Ettringit- und Gipsbildung stützten. Neuere Veröffentlichungen beschäftigen sich hingegen unter anderem mit einem erst kürzlich in den Fokus der Betrachtungen getretenen Schadmineral der Ettringitgruppe, dem Thaumasit, und einem daraus möglicherweise erwachsenen Schadenspotential, zum Beispiel durch Betonkorrosion infolge eines kombinierten Säure-Sulfat-Angriffs [1, 2].

Zum Teil wurden auch einzelne Aspekte der Sulfatbeständigkeit im Rahmen allgemeiner Fragestellungen zur Dauerhaftigkeit polymermodifizierter Mörtel untersucht [3].

Polymermodifizierte Mörtel werden heutzutage hauptsächlich einerseits für die Instandsetzung geschädigter Betonbauteile genutzt, andererseits als Industrieböden eingesetzt. Unabhängig vom verwendeten Polymer wird bei der Reprofilierung durch Stahl- und/oder Betonkorrosion hervorgerufener Schäden vorausgesetzt, dass das Instandsetzungsmaterial mindestens die gleiche Beständigkeit gegenüber den korrosionsauslösenden Medien aufweist wie das umgebende System. Häufig wird unter Berufung auf eine durch eine Porenradienverkleinerung im Zementstein erwartete höhere Dichtigkeit der PCC gegenüber dem rein zementgebundenen System sogar eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen von außen eindringende Schadstoffe angenommen.

Hinsichtlich der Sulfatbeständigkeit polymermodifizierter Mörtel hingegen ergibt sich in den wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen ein uneinheitliches Bild, so dass vereinzelt sogar empfohlen wird, grundsätzlich bei Einsatz polymermodifizierter Mörtel deren Sulfatbeständigkeit zu prüfen [4]. Systematische Untersuchungen diesbezüglich haben jedoch bis dato nicht stattgefunden, so dass hier noch erheblicher Forschungsbedarf besteht.

Auch im Laufe eigener Voruntersuchungen hat sich herausgestellt, dass sich gerade die geringere Porosität gekoppelt mit einem ungünstigen Polymer negativ auf die Dauerhaftigkeit der jeweiligen PCC auswirken kann. Für die Definition eines günstigen/ungünstigen Polymeren verfolgen die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit daher das Ziel einer Wichtung der durch eine Polymermodifizierung geänderten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit der PCC. Hierbei stehen die Porosität, getrennt nach Gesamtporenvolumen, kapillarem Saugvermögen und Porenradienverteilung, und die Festigkeit der PCC, vorrangig die (Biege-) Zugfestigkeit, im Vordergrund. Zusätzlich sind seitens des Polymers die Quellfähigkeit sowie Veränderungen des Polymers unter Sulfateinwirkung, die wiederum Einfluss auf die aufgeführten Parameter haben, zu berücksichtigen, unter anderem die Zugfestigkeit.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Allgemeines

Ausgehend davon, dass PCC nicht mit inneren Sulfatquellen – weder aus dem Zement noch aus der Gesteinskörnung – hergestellt werden und normalerweise keine Wärmebehandlung während der Hydratation erfahren, stellt bezüglich des Sulfatreibens die Sulfatzufuhr von außen die übliche Quelle dar.

Um den Einfluss der Polymermodifizierung auf die Dauerhaftigkeit von Zementmörteln unter einer solchen Einwirkung im Kontext bestehender Erkenntnisse zu untersuchen, gilt es zunächst das Beton- bzw. Mörtelgefüge und dessen Veränderungen durch die Polymermodifizierung jeweils hinsichtlich der Sulfatbeständigkeit bestimmenden Parameter zu beleuchten.

2.2 Betongefüge

Im Hinblick auf einen äußeren Sulfatangriff sind die maßgebenden stofflichen Parameter des Betons die während der Hydratation des Zementsteins entstehenden Phasen, die Gefügeausbildung als Transportweg für die außen anstehende Lösung sowie die sich ergebende Festigkeit, die den aus möglichen Treibreaktionen resultierenden Spannungen entgegensteht.

Hydratisierter Zementstein besteht – sowohl bei Verwendung von CEM I als auch bei Einsatz von CEM III – im Wesentlichen aus Klinkerrelikten, CSH-Phasen, Portlandit und den Hydratphasen der Calciumaluminat sowie der Porenlösung. Bei den Klinkerrelikten handelt es sich um, auch nach langer Hydratationszeit bei ausreichendem Wasserangebot stets vorkommende, unhydratisierte Kerne der Klinkerphasen, die ca. 1 - 50 µm groß sind [5].

Festigkeitsgebend sind im hydratisierten Zementstein vorwiegend die CSH-Phasen, die beim Portlandzement (CEM I) aus den Calciumsilikaten C_2S und C_3S , beim Hochofenzement (CEM III) auch aus dem latent hydraulischen Hüttensand entstehen und den Hauptbestandteil des Zementsteins ausmachen. Dabei sind die Calciumsilikathydrate zunächst amorph und werden mit zunehmendem Hydratationsfortschritt kristalliner, bleiben allerdings bei in der Bauanwendung üblichen Verhältnissen von Wasser zu Zement in Masseprozent (w/z-Wert) stets schlecht

kristallisierte, auch als semikristallin bezeichnete Hydratphasen, die sich im Wesentlichen in der Morphologie und im Ca/Si-Verhältnis unterscheiden. Dabei liegt dieses Verhältnis zwischen 1,2 und 1,5, wenn die Bildung aus Hüttensand erfolgt und über 1,5, wenn die CSH-Phasen aus dem Portlandzementklinker entstehen. Vorrangig in Abhängigkeit vom Wasserangebot formieren sich blättchenartige CSH(I)-Phasen oder gebündelte CSH(II)-Fasern, die aus aufgerollten Folien mit eingelagerten Portlandit-Schichten bestehen [6, 7, 8].

Als Portlandit wird das Calciumhydroxid bezeichnet, das während der Hydratation der CSH-Phasen entsteht. Calciumhydroxid kann verschiedene Morphologien aufweisen. Im Zementstein tritt Portlandit stets kristallin auf und bildet zumeist hexagonale Plättchen, die häufig in Form eines Lagenbaus anzutreffen sind. Da Portlandit bevorzugt in der Grenzzone zwischen Matrix und Gesteinskörnung und zuvor mit Zugabewasser gefüllten Bereichen kristallisiert, wird der gesamte Beton von einer dreidimensional vernetzte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Struktur durchzogen [2, 6, 9].

Für die praktische Anwendung ist es notwendig die extrem schnelle Hydratationsreaktion des C_3A durch Zugabe von Calciumsulfat in Form von Gips, Anhydrit oder Halbhydrat zu regulieren, wodurch sich im Zementstein Calciumaluminatsulfathydrate bilden. In Abhängigkeit von der Sulfatzugabemenge reagiert C_3A zu Ettringit, auch als Trisulfat bezeichnet, oder zu Monosulfat, welches unter Einfluss von Kohlendioxid zu Monocarbonat umgewandelt werden kann. Mit fortschreitender Hydratation kann Ettringit infolge der Instabilität durch die aus der Calciumhydroxidbildung resultierende pH-Wert-Erhöhung zersetzt werden oder bei entsprechendem Aluminatangebot zu Monosulfat umgewandelt werden. Die Abhängigkeit der Ettringitstabilität vom pH-Wert wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Auf diesen Punkt wird im Zusammenhang mit dem Sulfatreiben näher eingegangen.

Während der Hydratation formiert sich Ettringit zumeist in langen prismatischen Nadeln, wohingegen auch die Erscheinungsformen des im Zuge eines Sulfatangriffs gebildeten Ettringits widersprüchlich erörtert werden, wie nachfolgendem Kapitel zu entnehmen ist.

Die Abnahme des Trisulfats geht in Bild 1 mit der Bildung von Monosulfat einher.

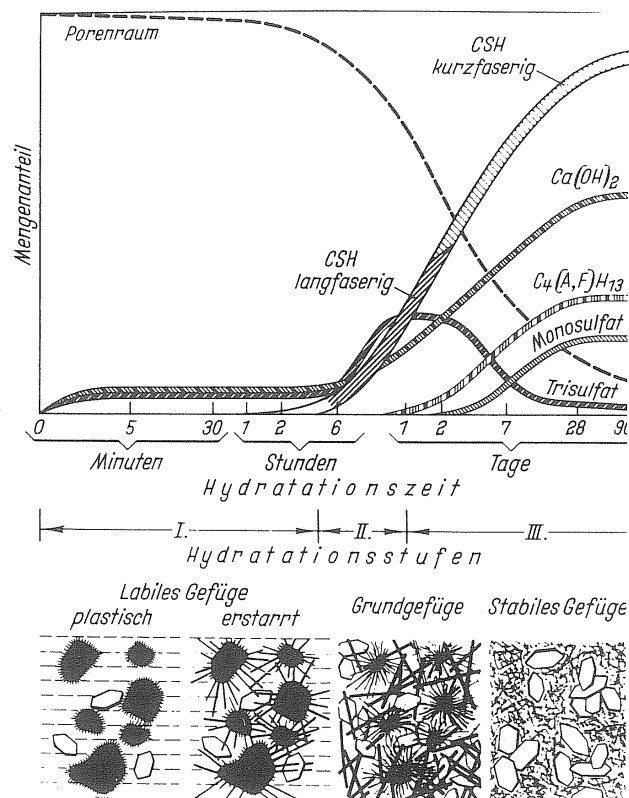


Bild 1: Zeitliche Entwicklung der Hydratphasen und des Gefüges [10]

Monosulfate finden sich typischerweise als hexagonale, blättchenförmige Kristalle [5, 6, 11]. In hochsulfatbeständigen Zementen auf Basis von Portlandzementklinker (CEM I-HS) wird ein Großteil des C_3A durch Calciumaluminatferrit (C_4AF) ersetzt. Die Reaktionen des C_4AF während der Hydratation des Zementes verlaufen prinzipiell ähnlich wie die des C_3A , aber deutlich langsamer. Analog zur Hydratation des C_3A entsteht in Abhängigkeit vom Sulfatangebot Aluminatferrit-Trisulfat (AFt), auch als Eisenettringit bezeichnet, oder Aluminatferrit-Monosulfat (AFm) [5, 6]. Zusätzlich bilden sich eisenreiche Hydrogranate sowie hydrotalcitähnliche Phasen [12 - 16].

Alle festen Zementsteinphasen werden durch die Porenlösung im thermodynamischen Gleichgewicht gehalten, weshalb sich deren Zusammensetzung im Laufe der Hydratation der Zementklinker in Abhängigkeit von den sich bildenden Hydratphasen verändert. Allerdings besteht die Porenlösung nach einem Tag in erster Linie aus K^+ -, Na^+ - und OH^- -Ionen. Durch die gute Löslichkeit dieser Alkalihydroxide ergibt sich in der Porenlösung eines ungestörten Zementsteins ein pH-Wert > 13 , der die Stabilität der Hydratphasen sowie des Portlandits

sicherstellt [7, 17]. Dabei füllt die Porenlösung einen Teil des Porenvolumens, das sich nach Mehta und Monteiro [5] als der nicht mit Feststoff gefüllte Raum des hydratisierten Zements definieren und in Mikroporen ($< 50 \text{ nm}$) und Makroporen ($> 50 \text{ nm}$) unterteilen lässt. Röhl-Kuhn u.a. [18] führen eine Unterscheidung in Mikro- ($< 2 \text{ nm}$), Meso- ($2 - 50 \text{ nm}$) und Makroporen ($> 50 \text{ nm}$) an.

Für den Zementstein haben sich im Allgemeinen die Begriffe Gel- und Kapillarporosität durchgesetzt. Einigkeit herrscht darüber, dass die Gelporosität unter normalen Umständen für den Flüssigkeits- und Gastransport undurchlässig ist. Da dies auch auf Poren aus autogenem Schwinden sowie auf die Zwischenschichten innerhalb der CSH-Phasen [5] zutrifft und eine messtechnische Unterscheidung kaum möglich ist, werden diese Porenarten häufig ebenfalls zur Gelporosität gezählt. Die Kapillarporen hingegen stellen weitestgehend den Transportweg für von außen eindringende Gase und Flüssigkeiten sowie in diesen gelöste Ionen dar. Der Radius solcher Poren wird unterschiedlich definiert und gibt vielfach Anlass zur Diskussion. Nach Setzer [19] beispielsweise erfasst er den Bereich von $0,02 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$, nach Hillemeier u.a. [20] den Bereich von $0,10 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$. Jeweils größere Poren werden den Luftporen, auch als Verdichtungsporen bezeichnet, zugeordnet. Grenzdurchmesser für die Kapillarporosität festzulegen, scheint im Zuge der eigenen vergleichenden Untersuchungen unnötig.

Übereinstimmend wird der Anteil des Kapillarporenraums am Gesamtporenvolumen, aber auch das Gesamtporenvolumen selbst, als von der Betonzusammensetzung und dem Hydratationsgrad abhängig angesehen. So führt im Allgemeinen ein hohes $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ -Verhältnis zu einem dichteren Gefüge [21]. Einen weiteren Beitrag hierzu leisten die aus puzzolanischen oder latent-hydraulischen Zementbestandteilen gebildeten CSH-Phasen, wodurch Zementsteine aus Hochofenzementen mit hohem Hüttensandanteil oder aus Zementen mit Flugaschenzugabe zumeist eine höhere Zementsteindichtigkeit aufweisen [22].

Dabei kommt die Verringerung der Porosität des Zementsteins seiner Beständigkeit zweifach zugute. Zum einen wird die Festigkeit des Zementsteins durch die Reduzierung des bruchmechanisch ungünstigen Kapillarporenanteils gesteigert; zum anderen werden die Kontinuität des Kapillarporenraums unterbrochen und somit die Transportvorgänge wesentlich eingeschränkt [23]. Die maßgeblichen Transportmechanismen von Schadstoffen in den Beton hinein sind dabei der „Huckepack-Transport“ als gelöste Teilchen im flüssigen Medium, zumeist Wasser, das per kapillarem Saugen in den Beton gelangt, und die Diffusion der gelösten Teilchen innerhalb der flüssigkeitsgefüllten Poren des Zementsteins. Dabei ist das kapillare

Saugen der um ein Vielfaches schnellere Prozess, kann aber nur bei ausreichend trockenem Beton stattfinden und beschränkt sich auf den Porengrößenbereich von ca. 1 mm bis 1 μm [24].

Die Diffusion ist ihrerseits zu unterteilen in die freie Diffusion, bei der die Poren deutlich größer sind als die diffundierenden Teilchen, und die Knudsen-Diffusion, bei der aufgrund des geringeren Durchmessers häufige Wandungskontakte die Transportgeschwindigkeit stark reduzieren [25, 26]. Folglich kommt auch der Verringerung der Porendurchmesser in den Bereichen kleinerer Porenradien eine nicht unerhebliche Bedeutung zu, zumal die genannten Wandungskontakte einen weiteren Effekt mit sich bringen. Bei entsprechender chemisch-mineralogischer Ausbildung der Porenwandung kann es zur Sorption der eindringenden Ionen kommen, wodurch der Weitertransport dieser Ionen unterbunden wird und sie folglich zum einen nicht mehr an anderer Stelle zur chemischen Reaktion zur Verfügung stehen und zum anderen den Porendurchmesser weiter reduzieren und somit den Transport nachfolgender Teilchen einschränken [27, 28].

Der Zusammensetzung der Porenlösung kommt insofern weitere Bedeutung zu, dass zur Aufrechterhaltung der Elektronenneutralität in der Porenlösung vorhandene Ionen im Gegenzug zu den eindringenden Ionen auswandern müssen. Hierauf wird im anschließenden Kapitel zur Betonkorrosion durch sulfathaltige Lösungen näher eingegangen.

Der Eintrag aggressiver Medien ins Betoninnere ist neben den genannten Parametern zusätzlich von der Gesteinskörnung abhängig, wobei die Gesteinskörnung selbst mit wenigen Ausnahmen praktisch keine Poren enthält und somit im Allgemeinen nicht zum Ionentransport beiträgt. Sie stellt dadurch einerseits ein Hindernis dar, das den Transportweg verlängert. Dieser Effekt lässt sich durch eine entsprechende Abstufung der Gesteinskörnung optimieren, so dass rein physikalisch ein dichteres Gefüge geschaffen wird. Andererseits entsteht durch die Phasengrenzfläche zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung zusätzlicher Porenraum, da dieser Übergangsbereich hinsichtlich Zusammensetzung und Dichtigkeit erheblich von der übrigen Zementsteinmatrix abweicht. Diese Grenzschicht ist ca. 20-50 μm dick [29] und weist scheinbar, nach [30] möglicherweise in Folge von Bluten im Mikrobereich oder einem Wasserfilm auf der Gesteinskörnung durch Abgabe aus dem Zementgel, lokal während der Hydratation einen höheren w/z-Wert auf. Dadurch kommt es im Mörtel zu einer höheren Porosität der Phasengrenzfläche im Vergleich zur übrigen Zementsteinmatrix und zur dortigen

Anreicherung von Portlanditkristallen, die sich orthogonal zur Oberfläche orientieren und verhältnismäßig klein sind [31].

Sowohl das Portlanditnetz, welches einen schnellen Kationentransport ins Betoninnere bewirkt [32], als auch die höhere Porosität, die ebenfalls zum schnelleren Eintrag gelöster Schadstoffe in den Mörtel beiträgt und sich zudem ungünstig auf die Festigkeit dieser Zone auswirkt, begründen die diesbezügliche Anfälligkeit der Phasengrenzfläche [33]. Bild 2 stellt eine solche Übergangszone dar.

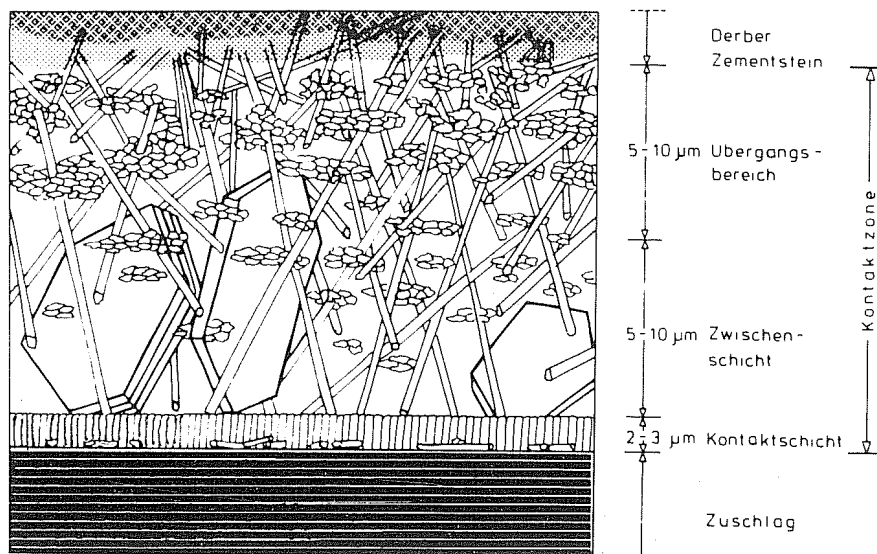


Bild 2: Grenzschichtmodell [31]

Im aufgezeigten Beispiel ist die Schichtdicke mit 20 µm angegeben, wie sie bei Verwendung von Hochofenzementen (CEM III) oder bei Einsatz von puzzolanischen Zusatzstoffen wie Mikrosilika auftritt, durch deren Einsatz die zuvor beschriebene Gefügeverdichtung aufgrund zusätzlicher Bildung von CSH-Phasen begründet ist. Dies trifft auch oder sogar in erhöhtem Maße auf die Grenzschicht zu. Bei Verwendung von sehr feinen Zusatzstoffen wird die Gefügeverdichtung ferner rein physikalisch durch den Füllereffekt verstärkt. Handelt es sich um mineralische Füller, wie Kalkstein, Quarz oder Ton, kann eine Gefügeverdichtung gegebenenfalls zusätzlich über die Beeinflussung der chemischen Hydratationsreaktionen erreicht werden [1, 34].

Auf die Bedeutung der Porosität hinsichtlich der Phasenneubildung selbst wird im Folgenden detaillierter eingegangen.

2.3 Betonkorrosion durch äußeren Sulfatangriff

2.3.1 Allgemeines

Sulfate können bei der Reaktion mit Zementsteinbestandteilen durch Phasenum- und -neubildungen sowohl treibende als auch lösende Prozesse verursachen. Diese gefügeschädigenden Wirkungen sind schon seit mehr als 100 Jahren bekannt und reichen von Dehnungen über Rissbildung bis hin zu Festigkeitsverlusten durch Sprengwirkung bei reaktionsbedingter Volumenvergrößerung oder zur Entfestigung verschiedener Zementsteinphasen [2, 35]. Die Fragestellungen, unter welchen Randbedingungen sich welche Phasen bilden, wann diese stabil sind und wie groß das jeweilige Schädigungspotential ist, wurden vielfach untersucht und in Vergangenheit und Gegenwart häufig kontrovers diskutiert.

Im Folgenden wird der diesbezügliche Stand der Erkenntnisse zusammengefasst, wobei auf den so genannten inneren Sulfatangriff nicht näher eingegangen wird. Hierzu sei auf weiterführende Literatur verwiesen [1, 36, 37].

2.3.2 Mögliche Schadminerale

Als wesentliche, im Zuge einer Phasenneu- und -umbildung entstehenden Schadminerale eines Sulfatangriffs sind heute Gips, Ettringit und Thaumasit bekannt. Hier muss vor allem hinsichtlich der Ettringitbildung zunächst zwischen der Entstehung während der Hydratation, zumeist als primäre Ettringitbildung bezeichnet, und der „Neubildung“ dieser Phasen während einer Sulfateinwirkung nach Erhärtung des Zementsteins unterschieden werden. Letztere lässt sich nach Bollmann [38] in verspätete Ettringitbildung, wie sie häufig bei wärmebehandelten Betonen auftritt, und „external“, das heißt durch externe Sulfatquellen verursachte, Ettringitbildung unterteilen. Die folgenden Ausführungen beziehen sich – sofern nicht explizit anders benannt – auf die durch äußere, auf den erhärteten Zementstein einwirkende Sulfatquellen hervorgerufene Ettringitbildung, die zur besseren Unterscheidung in dieser Arbeit auch als Ettringitneubildung bezeichnet wird.

Die Frage, ob sich bei Einwirkung sulfathaltiger Böden und Wässer im Zementstein eher Gips oder eher Ettringit bildet, wird von den meisten Autoren als von der Konzentration der einwirkenden Lösung abhängig beantwortet. Demnach dominiert bei einer Sulfatkonzentration bis 1.000 mg SO_4^{2-} /l die Bildung von Ettringit und ettringitähnlichen Phasen (AFm und AFt), während zwischen 1.000 und

4.000 mg SO_4^{2-} /l zusätzlich die Bildung von Gips erfolgt und oberhalb dieser Konzentration nahezu nur noch Gips entsteht, wobei der Angriffsgrad des Mediums mit der Konzentration steigt [36, 39]. Nach [40] findet eine Gipsbildung unterhalb von 1.500 mg SO_4^{2-} /l gar nicht und bei Konzentrationen bis 3.000 mg SO_4^{2-} /l nur in geringem Maße statt. Eigene [41] und anderenorts [24, 42] getätigte Untersuchungen belegen hingegen, dass auch sehr hohe Sulfatkonzentrationen zunächst mit einer schädigenden Ettringitbildung einhergehen, ohne dass diese von Beginn an von einer Gipsbildung überlagert wird.

Bollmann [38] stellt fest, dass die Sulfatkonzentration der angreifenden Lösung ohnehin nur eine untergeordnete Rolle für das Schadenspotential der Ettringitbildung spielt, so dass es im Prinzip keiner weiteren diesbezüglichen Diskussion zur Beurteilung der betonschädigenden Prozesse bei Einwirkung von Sulfatlösungen bedürfe.

Auf Seiten des Zementsteins nimmt als möglicher Reaktionspartner des Sulfats unter anderem der C_3A -Gehalt Einfluss auf die Ettringitbildung. Während hohe C_3A -Gehalte vorwiegend zu einer (Aluminum-)Ettringitbildung führen, bilden sich bei niedrigen C_3A -Gehalten eher Gips [2] oder in Abhängigkeit vom C_4AF -Gehalt Eisenettringit, Hydrogranat oder hydrotalcitähnliche Phasen [12]. Diesen eisenhaltigen Phasen werden deutlich geringere Schadenspotentiale zugeschrieben. Als mögliche Erklärungen hierfür dienen geringere Umsetzungen von AFt zu AFm während der Hydratation, so dass bei späterer Sulfatzufuhr die Volumenvergrößerung bei der geringeren Rückbildung von AFm zu AFt niedriger ausfällt [12, 43]. Mit der AFt-Bildung während der Hydratation geht eine latent ruhende Periode einher, die durch eine Schutzschicht um diese Phasen hervorgerufen wird. Emanuelson [44] vermutet, dass diese Schutzschicht um die Ferratphasen entsprechend kompakter ausgebildet ist als bei den Aluminatphasen, wodurch das sich an die Ruheperiode anschließende Kristallwachstum behindert wird.

Häufig wird auch die These vertreten, dass eisenreicher Ettringit weniger treibend sei, da er zumeist in Form verhältnismäßig dicker, kurzer und ungerichteter Stängel auftritt, während Aluminiumettringit eher dünne, gerichtete Nadeln ausbildet [12 - 16]. Bezüglich der Ettringit-Morphologie und des Schädigungspotentials sieht Mehta [45] den gegenteiligen Zusammenhang. Er hält die von ihm als Typ I bezeichneten großen, nadelförmigen Kristalle für nicht expansiv, während der kleine stäbchenförmige, schlecht kristalline Ettringit des Typs II ein hohes Schädigungspotential aufweisen soll, wobei er sich nur auf Normalzement und Aluminiumettringit bezieht.

Während Ettringit in erster Linie treibend wirkt, führt die Gipsbildung zumeist zu einer Erweichung der Zementsteinmatrix und zum Adhäsionsverlust zwischen Matrix und Gesteinskörnung [46, 47]. Auch die Thaumasitbildung geht mit einer Entfestigung – vorwiegend der CSH-Phasen – einher und überführt den Zementstein in eine weiße bis graue weiche Masse. Diese dem Ettringit chemisch strukturverwandte Phase bildet sich zumeist in Gegenwart von Calciumkarbonat und bevorzugt bei niedrigen Temperaturen um ca. 5°C [1, 77]. Mischkristalle zwischen Ettringit und Thaumasit wie zum Beispiel Woodfordit konnten nachgewiesen werden; Betonschäden sind jedoch zumeist auf die Reinformen zurückzuführen [2].

Sowohl der qualitative als auch der quantitative Zusammenhang zwischen Schadmineralbildung und Betonschädigung hat insbesondere bei der Ettringitbildung vielfach Diskussionen hervorgerufen. Vereinzelt wird der in geschädigten Betonproben gefundene Ettringit nicht als Ursache, sondern als Nebenprodukt anderer Prozesse, wie Frost-Tausalz-Schädigungen, gesehen [17, 48]. Die meisten Autoren stellen jedoch die nachgewiesenen Phasenneubildungen und die makroskopischen Schädigungen in einen qualitativen Zusammenhang [49, 50]. Odler und Jawed [51] konstatieren sogar einen quantitativen Zusammenhang zwischen gebildeter Ettringitmenge und Ausdehnmaß. Schmidt-Döhl [24] findet eine solche direkte Korrelation zwischen gebildeter Ettringitmenge und gemessenen Dehnungen nur in Probenmitte. Die am Probenrand deutlich stärker auftretenden Dehnungen führt er auf einen mechanischen Effekt, die Hebeldehnung, zurück, wodurch er eine gute Übereinstimmung zwischen den von ihm numerisch simulierten und den gemessenen Dehnungen erhält. Die Menge an neugebildetem Ettringit wird dabei zumeist über die Auswertung röntgendiffraktometrischer Messungen (XRD) bestimmt. Hierzu merkt Malorny [35] an, dass mittels XRD nur der röntgenkristalline Ettringit nachgewiesen werden kann. Malorny unterscheidet weiter zwischen schädigendem und unschädlichem Ettringit, wie viele andere Autoren auch [7, 36, 45], wobei die Frage nach dem Schädigungspotential des sich bildenden Ettringits entsprechend der nachfolgenden Erläuterungen sowohl nach Entstehungsort als auch nach Entstehungsmechanismus differenziert wird.

2.3.3 Theorien zur Ettringitbildung

Die verschiedenen Ansätze zur Ettringitbildung und dem sich daraus ergebenden Schädigungspotential im erhärteten Zementstein lassen sich in zwei grundsätzliche Bildungsmechanismen unterteilen, die wiederum mit zwei verschiedenen Theorien zur Expansion gekoppelt werden. Ettringit kann demzufolge topochemisch an der

Oberfläche verschiedener Zementsteinbestandteile entstehen. Die Alternative hierzu besteht in einer Lösungskristallisation, auch als „through-solution“-Mechanismus bezeichnet, bei der der Ettringit bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ausfällt [52].

Hinsichtlich der Ausdehnung wird zwischen der Kristallwachstumstheorie und der Quelltheorie unterschieden. Die Kristallwachstumstheorie geht unabhängig vom Bildungsmechanismus des Kristalls davon aus, dass dieser weiter wächst und sich bei beschränktem Raum eine Spannung gegen die umgebende Zementsteinmatrix aufbaut, die bei Überschreiten der lokalen Festigkeit zu mikroskopischen und im weiteren Verlauf zu makroskopischen Schädigungen führt. Ob dieses Wachstum gerichtet sein muss oder ob sich auch im Fall ungerichteten Kristallwachstums Spannungen in schädlichem Ausmaß aufbauen können, wird ebenfalls kontrovers diskutiert. Im Gegensatz dazu unterstellt die Quelltheorie das Vorhandensein eines kolloidalen Ettringitgels, welches durch Wasserein- und -anlagerung quillt und dadurch den entsprechenden Quelldruck aufbaut [52]. Diese Theorie wird nur von wenigen Autoren vertreten [17, 48, 53].

Hingegen finden sich zur Kristallwachstumstheorie viele Befürworter, die allerdings verschiedene Aspekte beleuchten. Xie und Beaudoin leiten beispielsweise den zur Schädigung führenden Kristallisationsdruck auf thermodynamischer Basis her und belegen dies experimentell [54]. Johansen et al. [55] und Malorny [35] bezweifeln die Realisierbarkeit einiger der genannten Randbedingungen wie die Übersättigung der Lösung, jedoch nicht den Kristallisationsprozess selbst. Malorny [35] unterstützt die Kristallwachstumstheorie, unterscheidet aber in unschädlichen Ettringit, den er in größeren Poren und Hafrissen nachweist und der seiner Meinung nach offenkundig auf Kristallisation aus der Lösung beruht, und schädigenden Ettringit, der sich in der Zementsteinmatrix findet und dort durch einen topochemischen Prozess gebildet wurde. Diese Unterscheidung findet bei vielen Autoren Zustimmung [55, 56, 57, 58].

Johansen und Kollegen [59] finden in Betonen nach Sulfateinwirkung eine gleichmäßige Dehnung der Zementsteinmatrix mit einem Ringspalt um die einzelnen Gesteinskörner, wie in Bild 3 dargestellt, der proportional zur Größe des jeweiligen Gesteinskorns ist und in dem vermehrt Ettringit nachgewiesen werden kann. Sie konstatieren daraus eine gleichmäßige Dehnung der Zementsteinmatrix, während der Gesteinskörnung keine Beteiligung am Schadensmechanismus beigemessen wird.

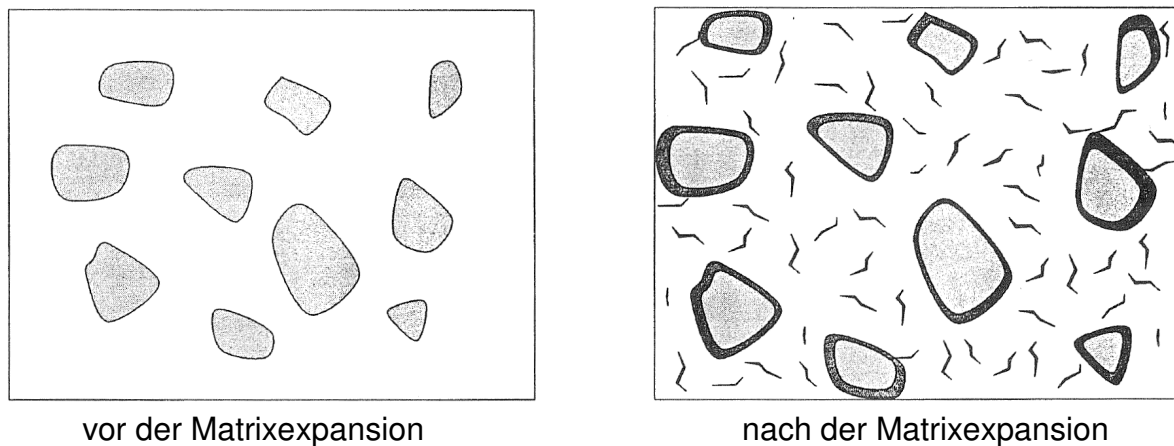


Bild 3: Rissbild eines Mörtels unter Sulfattreiben [59]

Scrivener et al. [60, 61] greifen ebenso wie Großkurth und Malorny [42] diese Beobachtung auf und führen die gleichmäßige Dehnung auf lokale mikrokristalline Ettringitbildung in der CSH-Matrix zurück. Die daraus resultierende Volumenvergrößerung der Matrix führe zu einer globalen Ablösung der Zementsteinmatrix von den Gesteinskörnern. Folglich wird zwar die Schädigung der Ettringitneubildung zugeschrieben, allerdings der lokalen. Der global in der Verbundzone vorzufindende Ettringit sei hingegen als Folge einer unschädlichen Lösungskristallisation in den dann vorhandenen Spalten anzusehen [62, 63].

Häufig wird die Ablehnung des „through-solution“-Mechanismus als Schädigungsprozess auch damit begründet, dass unter Druck stehende Kristalle eine höhere Löslichkeit in der jeweiligen Lösung haben. Folglich sei es nicht möglich, dass die Kristallisation aus der Porenlösung zu einem Expansionsdruck führe [55]. Schmidt-Döhl [24] merkt dazu an, dass diese Erläuterung, als Rieke-Prinzip bekannt, auf einen „Ein-Poren-Raum“ zutrifft, jedoch nicht ohne Weiteres auf ein System zusammenhängender Poren unterschiedlicher Größe, wie es sich in mineralischen Baustoffen findet, übertragbar ist. Weiterführende Erläuterungen zu dieser Thematik finden sich im nachfolgenden Kapitel über den Einfluss der Porosität auf das Schädigungspotential von Ettringit.

Zusammenfassend findet die Theorie der schädigenden Ettringitbildung in Form einer topochemischen oder quasi-topochemischen Reaktion mit anschließendem Kristallwachstum den größten Anklang.

In diesem Fall ist hinsichtlich des Schädigungspotentials die Ausgangsphase ein wesentlicher Parameter. Bollmann [38] stellt die Edukte in Abhängigkeit vom Kristallisationsdruck bei der Ettringitbildung in nachstehende Reihenfolge:

- C_3A 0,64 N/mm²
- Calciumaluminathydrat 1,40 N/mm²
- festes Calciumhydroxid 20 N/mm²

2.3.4 Einfluss der Porosität auf das Schädigungspotential von Ettringit

Erste Voraussetzung für eine schädigende Ettringitbildung unter äußerer Sulfateinwirkung ist die Zufuhr des Sulfats ins Zementsteininnere. Wie bereits erwähnt, ist der Prozess des kapillaren Saugens der sulfathaltigen Lösung deutlich schneller als die Diffusion der Ionen innerhalb der Lösung, so dass ein geringes kapillares Saugvermögen die Sulfataufnahme entsprechend reduziert oder zumindest verzögert. Zudem wird der Kapillarporenraum im Hinblick auf die einem Spannungsaufbau entgegenstehende Festigkeit des Systems und dessen Versagen als ungünstig angesehen [23]. Neben dem Transportweg kann der Porenraum je nach Ausformung auch die zur Ettringitbildung notwendigen Randbedingungen bieten oder versagen.

Dazu führt Schmidt-Döhl [24] an, dass die Ettringitkristallisation in größeren Poren thermodynamisch bevorzugt ist, da das chemische Potential der sich bildenden Kristalle von ihrer spezifischen Oberfläche abhängig ist, die wiederum in Zusammenhang mit dem Porenradius des Feststoffs steht. Demnach baut ein in einer größeren Pore entstandener Kristall so lange Druck auf die Porenwandung auf bis deren Festigkeit überschritten ist oder das chemische Potential des vorhandenen Kristalls dem entspricht, das dieser Kristall in der angrenzenden kleineren Pore hätte. Erst dann kann er in diese hineinwachsen. Folglich führt eine hohe Radiendifferenz benachbarter Poren zu einem hohen Schädigungspotential. Dadurch können lokal mikroskopische Schäden entstehen ohne vorherige Auffüllung des Gesamtporenvolumens mit Ettringit. Solche mikroskopischen Schäden wiederum kumulieren zu makroskopischen Schäden [64], die ihrerseits eine beschleunigte Sulfatzufuhr und dadurch eine schnellere Zerstörung des Betons bedingen [36].

Weiter postuliert Schmidt-Döhl einen unteren Grenzradius, in dem gerade noch Ettringitneubildung möglich ist, dessen Berechnung aber aufgrund der verschiedenen

Randbedingungen und der lokal sehr unterschiedlichen Ausbildungen eines Zementsteinsystems äußerst umfangreich sei. Anderenorts getätigte Beobachtungen belegen eine teilweise Porenraumfüllung noch im Bereich von 20 nm, so dass auch in diesem Porenradienbereich offenkundig noch Ettringitkristallisation möglich ist. Zudem schlussfolgert Schmidt-Döhl aus den thermodynamischen Überlegungen, dass stets kleinere umgebende Poren für die notwendige Sulfatzufuhr zur Verfügung stehen, so dass eine Verstopfung der Poren als Transportweg hinsichtlich der weiteren Ettringitbildung nahezu ausgeschlossen ist. Auch die chemische Kinetik verhindere eine Selbstabdichtung. Diese sorgt dafür, dass zu Beginn der Sulfateinwirkung Schadstoffe ohne chemische Reaktion weit ins Betoninnere getragen werden [24]. Es müsste hieraus folglich eine globale Ettringitneubildung resultieren oder es steht dort, wo die Randbedingungen für eine Kristallkeimbildung nicht gegeben sind, in erhöhtem Maße Sulfat zur späteren Diffusion in den Bereich topochemischer Phasenneubildung zur Verfügung. Ausgehend von einer topochemischen Reaktion auf der Oberfläche fester Zementsteinbestandteile sind die Kristallkeime bereits per se vorhanden, so dass die erstgenannte Möglichkeit wahrscheinlicher ist. Mit dieser globalen, verhältnismäßig geringen Ettringitneubildung wiederum ließe sich die globale Matrixexpansion mit gleichmäßiger Ettringitverteilung erklären, ohne diese als primäre Schadensursache zu deklarieren.

Unabhängig von der Größe einzelner Porenradien, sehen die meisten Autoren in einer großen Gesamtporosität den Raum für spannungsfreie Phasenneubildung [7, 27, 36], was sich besonders positiv auf die Widerstandsfähigkeit gegen äußeren Sulfatangriff auswirkt, wenn die höhere Porosität die Durchlässigkeit des Betons nicht wesentlich beeinflusst, wie im Fall von Luftporen [65].

Bollmann [38] fasst dies dahingehend zusammen, dass im Hinblick auf eine äußere Sulfateinwirkung Betone mit einer hohen Dichtigkeit ohne Vorschäden das Schädigungspotential reduzieren, im Falle einer Vorschädigung ein dichtes inneres Gefüge den Sulfatwiderstand jedoch verschlechtert.

2.3.5 Einfluss der Porenlösung auf das Schädigungspotential von Ettringit

Während die Porosität den Raum zur Ettringitneubildung stellt, fungiert die Porenlösung als Medium der Ettringitneubildung und hat damit einen signifikanten Einfluss auf dessen Stabilität. Die Porenlösung des Betons besteht in erster Linie aus Alkalihydroxiden, die den pH-Wert der Porenlösung eines ungestörten normalen Zementsteins über 13,0 halten.

Hinsichtlich des pH-Wert-Bereichs, in dem Ettringit stabil ist, finden sich in der Literatur unterschiedliche Auffassungen, wobei sich die Angaben zumeist auf die Frage beziehen, bei welchem pH-Wert Ettringit schadensauslösend sein kann, was wiederum häufig auf die vorgefundene Morphologie des Ettringits zurückgeführt wird. Der Zusammenhang zwischen Morphologie und Schädigungspotential wird ebenfalls kontrovers diskutiert, wodurch die Angaben zur „Stabilität“ des Ettringits schwanken [17, 66, 67].

Chartschenko und Kollegen [68, 69] haben hierzu detaillierte Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Infrarotspektroskopie, Thermoanalyse und Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt und haben Ettringit je nach verwendeter Methodik in unterschiedlichen pH-Wert-Bereichen vorgefunden. Mit Hilfe der XRD ermittelten sie den größten Wertebereich und wiesen röntgenkristallinen Ettringit im pH-Wert-Bereich zwischen 9,0 und 13,0 nach. Dieser verhältnismäßig weite Bereich umfasst nahezu alle Angaben anderer Autoren; lediglich Lea [43] legt den pH-Wert-Bereich für stabilen Ettringit zwischen 13,0 und 13,4 fest. Das in Bild 4 dargestellte Diagramm fasst die Ergebnisse von Chartschenko und Kollegen zum Zusammenhang von pH-Wert und Längen-Dicken-Verhältnis der gefundenen Ettringitkristalle zusammen.

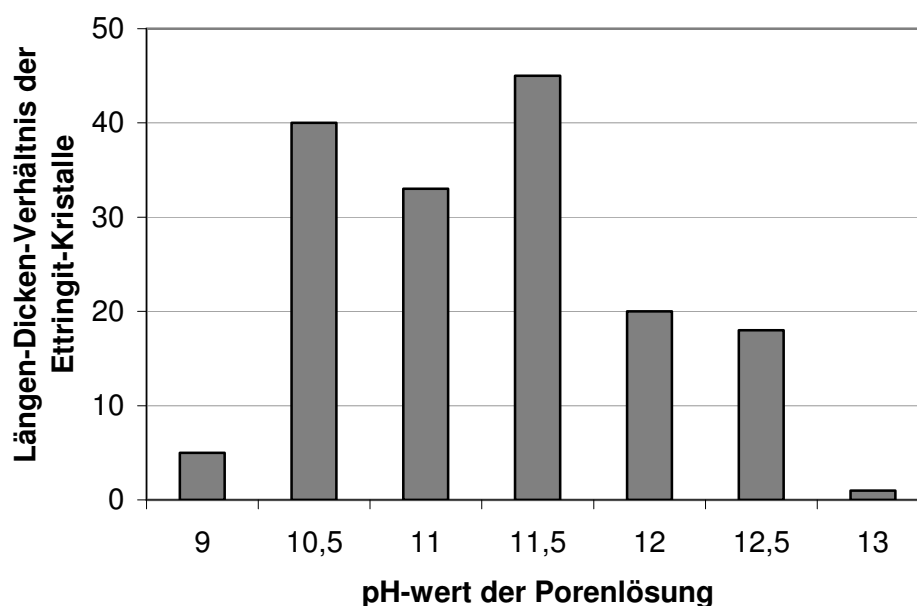


Bild 4: Längen-Dicken-Verhältnis von Ettringitkristallen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Porenlösung nach [68]

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich um Untersuchungen an synthetischem Ettringit handelt, der aus einer Lösung ausgefällt wurde, deren pH-Wert mittels Säuren bzw. Natriumhydroxid eingestellt wurde. Es erscheint zumindest zweifelhaft, ob diese Erkenntnisse ohne Weiteres auf eine topochemische Reaktion innerhalb einer realen Zementsteinporenlösung übertragbar sind. Insofern sind auch die aus der Kombination eines hohen Schädigungspotentials von langen gerichteten Nadeln (ca. pH=11,5) und einem pH-Wert in der Porenlösung eines ungestörten Zementsteins von über 13,0 gezogenen Rückschlüsse, dass die Möglichkeit einer schadensauslösenden Ettringitkristallisation im Zementstein kaum gegeben sei [17, 45], fragwürdig. Es gilt zudem zu bedenken, dass die Inhaltsstoffe der Porenlösung in einem sehr diffizilen Gleichgewicht stehen und beispielsweise die Sulfatzufuhr von außen dieses Gleichgewicht und damit den Gehalt an OH^- - sowie Ca^{2+} -Ionen verändert, woraus sich wiederum eine veränderte Reaktivität der Ausgangsstoffe einer möglichen Ettringitbildung ergibt [70].

Die meisten Autoren stimmen jedoch darin überein, dass Ettringit bei hohen pH-Werten kaum als feste Phase vorhanden ist und eher Monosulfat oder Tricalciumaluminathydroxyhydrat als feste Phase auftreten. Unklar bleibt allerdings, ob Ettringit umgesetzt wird [71, 72] oder Ettringit in alkalischer Lösung lediglich eine höhere Löslichkeit besitzt [73].

Die meisten dieser Aussagen beziehen sich auf die Hydratationsreaktionen, wozu Schmidt-Döhl [24] und andere [74] allgemein anmerken, dass die Um- und Neubildungsreaktionen im erhärteten Zementstein sich in vielfältiger Weise von den Reaktionen gleicher Phasen während der Hydratation unterscheiden können. Hinzu kommt, dass Schäden in Folge Ettringitbildung zumeist in Betonen gefunden wurden, die häufigen Feuchtwechseln unterlagen, wodurch es unter anderem zur Auslaugung der Alkalien kommt [61, 75], was wiederum die Bedingungen für die Ettringitbildung verändert.

Deng Min und Tang Mingshu [76] finden einen Zusammenhang, nach dem eine hohe Hydroxid-Ionen-Konzentration eine topochemische Ettringitbildung in der Matrix begünstigt, der sie wie viele andere Autoren ein höheres Schädigungspotential zuweisen. Niedrige pH-Werte hingegen resultieren eher in einer dehnungsarmen Ausfällung des Ettringits in größeren Poren. Dieser Zusammenhang wird auch von anderen Autoren, zitiert in [77], bestätigt und ginge mit der Feststellung konform, dass der größte Kristallisationsdruck bei topochemischer Ettringitbildung aus festem Portlandit entsteht. Außerdem liefert dieser Zusammenhang eine weitere Erklärung für die höhere Sulfatbeständigkeit von Zementstein aus CEM III-HS oder aus

Zementen mit puzzolanischen oder latent-hydraulischen Zusatzstoffen, da diese die Alkalien während der Hydratation einbinden und so den pH-Wert der Porenlösung senken [78].

Zusammenfassend geht während der Hydratation mit dem Anstieg des pH-Wertes ein Abfall der Ettringitmenge einher. Inwieweit dieser Zusammenhang auf die Ettringitneubildung im erhärteten Zementstein übertragbar ist, bleibt unklar.

2.3.6 Einfluss der Temperatur auf das Schädigungspotential von Ettringit

Zum Einfluss der Temperatur finden sich literaturseitig zwei grundsätzliche Diskussionsansätze. Zum einen wird die Stabilität des Ettringits betrachtet, die gemäß der Grafik in Bild 5, gemessen an der freien Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur abnimmt.

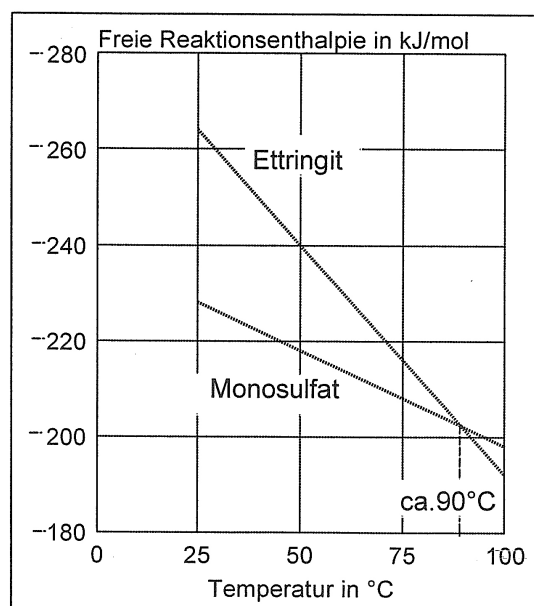


Bild 5: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie für Ettringit und Monosulfat nach Babuschkin et al., zitiert in [36]

Thermodynamisch ist die Bildung beider Phasen, Ettringit sowie Monosulfat, möglich, unterhalb einer definierten Temperatur ist allerdings die Ettringitbildung durch die freie Bildungsenthalpie, auch als Gibbs'sches Potential bezeichnet, wahrscheinlicher. Diese Temperatur wird im dargestellten Diagramm mit ca. 90°C angegeben und so

für den in reinem Wasser gelösten Ettringit von Mehta [79] und anderen [80, 81] rechnerisch bestätigt. Hingegen wird diese Umwandlungstemperatur bei Zugabe von Alkalien deutlich reduziert, so dass im ungestörten Zementmörtel von einer Umwandlung des Ettringits zu Monosulfat ab ca. 70 °C auszugehen ist [7]. Diese Erkenntnisse sind für die Entstehung und die Stabilität des Ettringits während der Hydratation von Bedeutung. Sie nehmen insofern mittelbar Einfluss auf die Sulfatbeständigkeit des erhärteten Zementes, dass der während der Hydratation zu Monosulfat umgesetzte Ettringit später vermehrt rekristallisieren kann, ein Umstand der zumeist in Zusammenhang mit wärmebehandelten Betonen diskutiert wird [82, 83]. Stark und Wicht [36] weisen darauf hin, dass die genannten Temperaturen aber auch bei nicht explizit wärmebehandelten Betonen, zum Beispiel bei sommerlichen Witterungsbedingungen in Kombination mit einer hohen Eigenwärmeentwicklung in massigen Bauteilen, erreicht werden können.

Bei Betrachtung der Ettringitbildung im erhärteten Zementstein durch äußere Sulfatzufuhr kommt in erster Linie die Abhängigkeit der resultierenden prozentualen Dehnung von der Umgebungstemperatur während der Beaufschlagung, wie sie im Diagramm in Bild 6 dargestellt ist, zum Tragen.

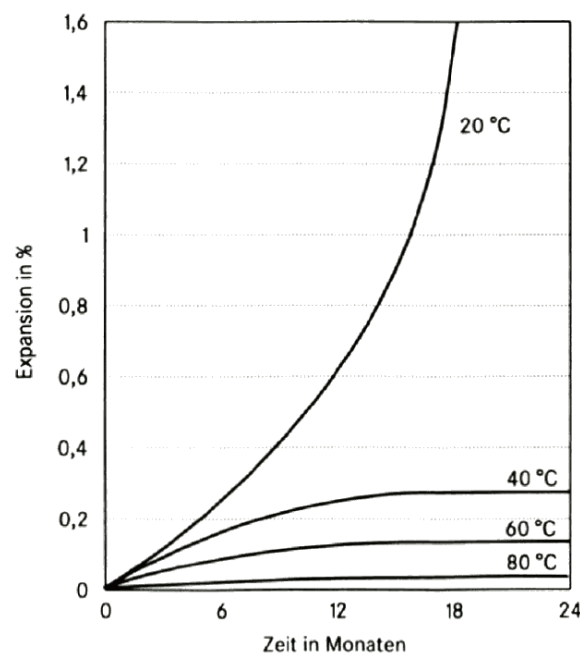


Bild 6: Dehnung bei Sulfatkorrosion in Abhängigkeit von der Temperatur nach Richards, zitiert in [36]

Demnach sinkt die prozentuale Ausdehnung der Probekörper unter Sulfatbeaufschlagung mit steigender Temperatur, so dass ab 40°C keine signifikante Expansion mehr zu verzeichnen ist. Temperaturen unterhalb von 10°C erhöhen das Schädigungspotential gegenüber der Lagerung bei den in Bild 6 dargestellten 20°C noch um ein Vielfaches. Bei ca. 5°C wird zudem die Thaumasitbildung begünstigt, sofern die sonstigen Randbedingungen hierfür gegeben sind [77, 84]. Neuere Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand wurden, wie im Folgenden dargestellt, auf diese Ergebnisse abgestimmt.

2.3.7 Prüfverfahren zum äußeren Sulfatangriff

Dokumentierte Schadensfälle infolge Sulfateinwirkung traten selbst bei extrem hoher Sulfatkonzentration meist erst nach mehreren Jahren Einwirkdauer auf [77]. In der Praxis bedarf es daher zur Prüfung der Sulfatbeständigkeit eines Zementes so genannter Schnellprüfverfahren, die durch die Verschärfung der Randbedingungen innerhalb wesentlich kürzerer Zeiträume aussagekräftige Ergebnisse liefern. Diese sollten zudem reproduzierbar und auf Praxisbedingungen übertragbar sein.

Hierzu wurden in der Vergangenheit verschiedene Prüfverfahren entwickelt, die durch die Wahl kleiner Prüfkörperabmessungen und/oder großer w/z-Werte zur schnelleren Diffusion der Sulfatlösung in den Prüfkörper sowie durch den Einsatz hochkonzentrierter Sulfatlösungen zur Beschleunigung der Reaktionsprozesse gekennzeichnet sind. Im Wesentlichen kommen in Deutschland drei Prüfverfahren zum Einsatz, das Flachprismenverfahren nach Wittekindt, das SVA (**Sachverständigenausschuss**)-Verfahren sowie das Kleinprismenverfahren nach Koch und Steinegger [85, 86]. Mulenga et al. [87] entwickelten 1999 zudem das nach ihnen (**M**ulenga, **N**obst, **S**tark) benannte MNS-Verfahren.

Allen Verfahren gemeinsam ist die sehr hohe Sulfatkonzentration der Prüflösung mit 4,4 M-% beim Wittekindt- und beim SVA-Verfahren, 5,0 M-% beim MNS- und sogar 10 M-% beim Koch-Steinegger-Verfahren. Der wesentliche Unterschied besteht neben der Prüfkörperform im Beurteilungskriterium. Nach Wittekindt darf die Dehnungsdifferenz der Probekörper eines hochsulfatbeständigen Zementes zwischen Auslagerung in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und Na_2SO_4 -Lösung nach 56 Tagen maximal 0,5 mm/m betragen. Das SVA-Verfahren erweitert den Prüfzeitraum bei gleichem Prüfkriterium auf 91 Tage. Zur Kompensation wird der w/z-Wert von 0,60 (Wittekindt-Verfahren) auf 0,50 herabgesetzt. Beim Koch-Steinegger-Verfahren wird das Verhältnis der Biegezugfestigkeiten von in Wasser und in Na_2SO_4 -Lösung gelagerter

Probekörper zur Beurteilung herangezogen. Dieses darf nach 56 Tagen 70% nicht unterschreiten. Der Wert stimmt mit dem des MNS-Verfahrens überein, allerdings wird hierbei die uniaxiale Zugfestigkeit gemessen. Zudem erfahren die Prüfkörper im MNS-Verfahren eine Unterdrucksättigung mit der Prüflösung, so dass Kritik dahingehend geäußert wurde, dass es sich eher um eine Prüfung des inneren Sulfatwiderstandes denn gegen Sulfateinwirkung von außen handele [85].

Von Mulenga und Kollegen werden die von ihnen gewählten Randbedingungen als praxisnah definiert, da sowohl die hohen Sulfatkonzentrationen als auch die zusätzlich verschärfende Randbedingung von 8 °C Prüftemperatur beispielsweise bei Brückenstützpfeiler in entsprechend belasteten Böden nachgewiesen wurden [88].

Die Normen DIN 1045-1 [89] und 1045-2 [90] schreiben jedoch inzwischen ab der Expositionsklasse XA3 gemäß DIN 4030-1 [91], entsprechend einem Sulfatgehalt von 12.000 mg/kg der anstehenden Böden bzw. von 3.000 mg/l der anstehenden Wässer, zusätzliche Schutzmaßnahmen der erd- bzw. wasserberührenden Betonbauteile in Form von Schutzschichten oder dauerhaften Bekleidungen vor, so dass der Einsatz von hochsulfatbeständigen Zementen als einzige Schutzmaßnahme nur für geringere Sulfatbelastungen zulässig ist. Insofern sind auch die Bedingungen des MNS-Verfahrens zumindest im Hinblick auf die Sulfatkonzentration kaum als praxisnah zu bezeichnen.

Abschließend bleibt festzustellen, dass aufgrund zu geringer Aussagegenauigkeit bisher kein Prüfverfahren für den Sulfatwiderstand von Zementen Eingang in die deutsche Normung gefunden hat.

2.4 Polymermodifizierung zementgebundener Mörtel

2.4.1 Allgemeines

Zementmörtel und -betone bestehen im Prinzip aus dem Zweistoffsystem Zementsteinmatrix – Gesteinkörnung. Wird nach der Erhärtung dieses Systems ein Polymer oberflächlich in die Poren des Zementsteins eingebracht, spricht man von einem PIC – **p**olymer **i**mpregnated **c**oncrete. Bei einem vollständigen Austausch des Zementes durch einen Kunststoff entsteht ein Reaktionsharzbeton, kurz PC – **p**olymer **c**oncrete. Im Falle einer Kunststoffzugabe zur Anmachmischung entwickelt sich während der Hydratation des Zementes und der Trocknung des Kunststoffs eine

Bindemittel-Comatrix. Man erhält dann den so genannten PCC - **polymer cement concrete**, der Gegenstand dieser Arbeit ist [92].

Die Eigenschaften der jeweiligen PCC hängen wesentlich von der Art und der Menge der eingesetzten Polymere sowie den Randbedingungen während der Hydratation des Zementsteins ab.

2.4.2 Eigenschaften der eingesetzten Polymere

Kunststoffe lassen sich allgemein in Duromere, Elastomere und Thermoplaste einteilen, wobei letztgenannte in amorphe und teilkristalline Thermoplaste zu unterscheiden sind. Bild 7 veranschaulicht den makromolekularen Aufbau, anhand dessen diese Unterscheidung getroffen wird.

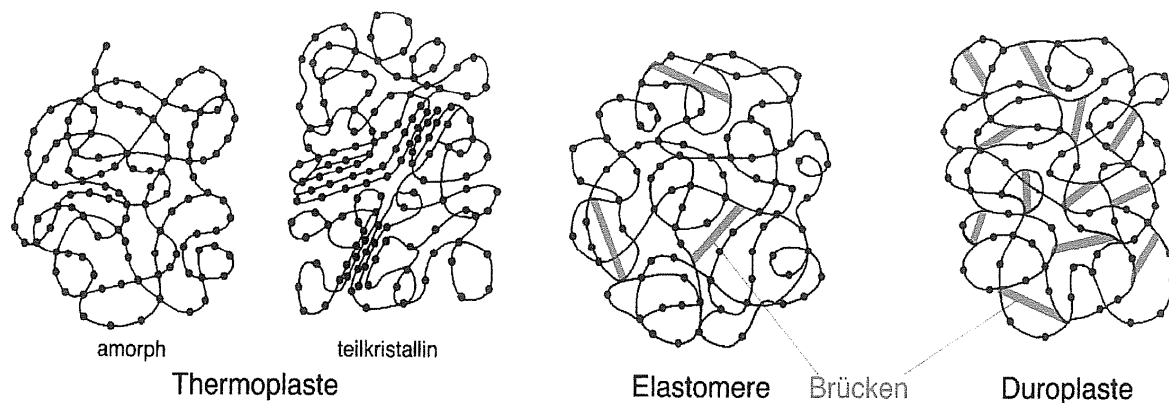


Bild 7: Schematischer Molekülaufbau der Kunststoffe nach [93]

Zur Polymermodifizierung zementgebundener Baustoffe werden zumeist amorphe Thermoplaste in Form von Dispersionen oder redispergierbaren Pulvern eingesetzt. Dabei wird der Einsatzbereich von der so genannten Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymere bestimmt. Unterhalb der T_g liegt ein amorpher Thermoplast in sprödhartem, oberhalb in gummi-elastischem Zustand vor. Eng verbunden mit der Glasübergangstemperatur ist die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) der Polymere, die von ursächlicher Bedeutung für die strukturelle Ausbildung der Polymerfilme aus einer Dispersion ist. Polymerdispersionen können als handelsübliche Ware bezogen werden oder aus redispergierbaren Pulvern durch Wasserzugabe hergestellt werden, wie es bei PCC-Werktrockenmörteln der Fall ist. In den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit kamen nur Polymerdispersionen zum Einsatz, weshalb auf diese Gruppe im Folgenden näher eingegangen wird.

Polymerdispersionen

Übliche Baudispersionen bestehen aus dem Dispergiermedium Wasser und dem darin dispergierten Polymer, das mit einem Feststoffgehalt von ca. 30-70 M-% in Form feinst verteilter Kügelchen mit größtenteils polydisperser, d.h. statistisch breiter Verteilung der Teilchengröße vorliegt. Ohne weitere Hilfsmittel befänden sich die Polymerdispersionen aufgrund der hohen Grenzflächenenergien in einem thermodynamisch instabilen Zustand, was durch Agglomeration der Teilchen ausgeglichen würde. Um dies sowie ein – je nach Dichte der Polymeren – Aufschwimmen oder Absinken der Polymerteilchen zu verhindern, werden die Dispersionen mit Schutzkolloiden oder Tensiden stabilisiert. Handelsübliche Dispersionen enthalten zudem häufig Konservierungsmittel, Entschäumer, zum Teil Weichmacher und Filmbildehilfsmittel [94]. In Summe ergibt sich also ein umfangreiches Hilfsstoffsystem, das neben der Polymerbasis selbst Einfluss auf die Eigenschaften der Dispersion sowie auf die daraus entstehenden Polymerfilme nimmt [84].

Die Filmbildung eines Polymers aus einer Dispersion erfolgt analog Bild 8.

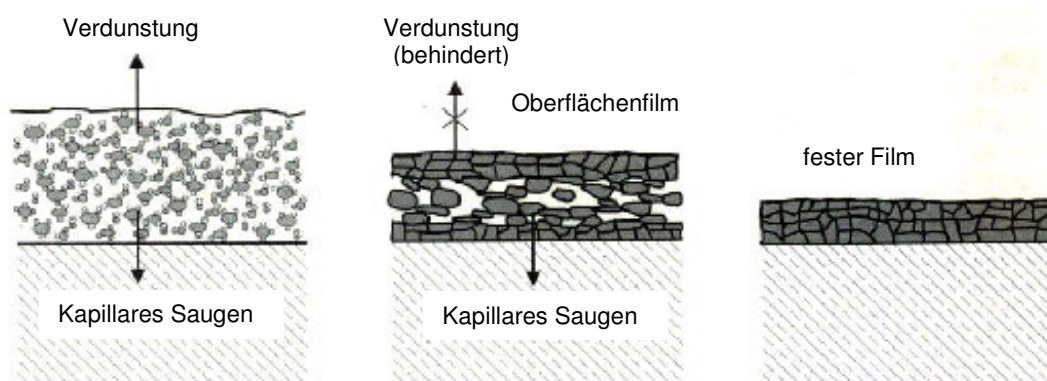


Bild 8: Vereinfachtes Modell der Verfilmung eines Polymers aus einer Dispersion auf der Oberfläche von Zementsteinbestandteilen [95]

Durch den Entzug des Wassers der Dispersion, bei freier Filmbildung durch Verdunstung, in Anwesenheit von Zement vorwiegend durch dessen Hydratation, lagern sich die Kunststoffpartikel dichter zusammen, bis zwischen den einzelnen Kügelchen Kapillare entstehen. Durch den dadurch initiierten Kapillarzug entsteht Querdruck, welcher eine notwendige Bedingung für die Filmbildung darstellt. Des

Weiteren muss die Umgebungstemperatur oberhalb der MFT liegen, da anderenfalls die Polymerketten keine ausreichende Beweglichkeit aufweisen und die Partikel in ihrer globularen Gestalt verbleiben [96, 97].

Die dargestellte Verfilmung der Polymere geht mit dem Brechen der Dispersion einher und ist ein irreversibler Vorgang, weshalb sich übliche Polymerfilme nicht wieder in Wasser lösen. Allerdings können sie in Abhängigkeit von den jeweiligen Löslichkeitsparametern in anderen Flüssigkeiten gelöst werden. Hier gilt der Grundsatz „Gleiches löst Gleiches“. Je ähnlicher der Löslichkeitsparameter des Polymeren dem des Lösemittels, desto eher löst sich das Polymer in der Flüssigkeit [98]. Der Kontakt mit Wasser führt jedoch häufig zum Quellen der Polymerfilme [99].

Quellen der Polymere

Da in den experimentellen Untersuchungen wässrige (Salz-)Lösungen zum Einsatz kamen, sei hier auf das Quellvermögen von Polymeren durch Wasseraufnahme eingegangen. Nach Amerongen [100] ist die unbegrenzte Quellung, d.h. die Lösung des Kunststoffs im Lösemittel, von der begrenzten Quellung, die hauptsächlich bei vernetzten Stoffen auftritt, zu unterscheiden. Die Lösung des Kunststoffs wird im Folgenden nicht behandelt, da sie hier nicht relevant ist.

Bei der begrenzten Quellung diffundieren die Wassermoleküle in das Polymer, bis ein Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und Rückstellkraft des polymeren Netzwerks besteht [101]. Während des Quellens kann sich der Vorgang in Abhängigkeit von der Reaktion der Wassermoleküle untereinander und mit dem Polymeren selbst beschleunigen oder verlangsamen. Der Prozess erfährt eine Beschleunigung, wenn die Wassermoleküle Filme zu beiden Seiten der Polymerketten aufbauen und diese dann gegeneinander verschoben werden können, wodurch die Diffusion nachfolgender Wassermoleküle erleichtert wird. Alternativ können sich durch den Dipolcharakter der Wassermoleküle Cluster bilden, die dann ähnlich einem größeren Molekül die Kettenbeweglichkeit der Polymere für nachfolgende Moleküle einschränken [102-106].

Die Kettenbeweglichkeit der Polymere ist der entscheidende Faktor sowohl hinsichtlich der Aktivierung der Quellung als auch in Bezug auf ihre Begrenzung. Comyn [107] führt in diesem Zusammenhang den Koeffizienten der Hydroelastizität ein, der nach [105, 108] sowohl von der Vernetzung der Polymere als auch von ihrer

Orientierung abhängig ist, wobei mit steigender Vernetzung der Hydroelastizitätskoeffizient und damit das maximale Quellvermögen der Polymere sinkt. Hierzu sei angemerkt, dass zum Beispiel in einem teilkristallinen Thermoplasten die Kristallite mit ihren interlamellaren Verbindungen als physikalische Vernetzungspunkte dienen. Mit steigendem Orientierungsgrad der Kunststoffe nimmt der Hydroelastizitätskoeffizient längs der Orientierungsrichtung ab, da in dieser Richtung die Polymerketten bereits gespannt sind und bis zum Erreichen der maximalen elastischen Spannung nur noch eine geringe Steigerung möglich ist.

Nach Amerongen [100] ist das Quellvermögen der Polymere zudem von ihrem chemischen Aufbau, insbesondere von ihrer Polarität abhängig, die auf entsprechende Seitengruppen zurückzuführen ist. Demnach liegt das Quellungsgleichgewicht umso niedriger, je weiter die Kohäsionsenergiedichten des Polymeren und der betrachteten Flüssigkeit, hier also Wasser, auseinanderliegen. Den Begriff der Kohäsionsenergiedichte entlehnt er einer von Van Laar-Hildebrand abgeleiteten Formel für die Mischungswärme, die beim Mischen von Flüssigkeiten auftritt. Dabei ist die Kohäsionsenergie des betrachteten Polymeren die Summe der Nebenvalenzbindungen bestehend aus Dispersionskräften, Dipolkräften und Wasserstoff-Brückenbindungen [109]. Da das Wassermolekül ein ausgeprägter Dipol ist, liegt die Kohäsionsenergie von Wasser verhältnismäßig hoch. Folglich wird Wasser am besten von Polymeren mit hohen Kohäsionsenergien, das heißt vielen reaktiven Funktionsgruppen mit polarem Charakter aufgenommen. Nach Nägele [94] trifft dies nur auf rein hydrophile oder rein hydrophobe Polymere zu. Bei Polymeren mit sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Gruppen hängt die Wasseraufnahme von der Wirkungsweise der jeweiligen Gruppe ab. Zudem ist bei einem aus einer Dispersion gebildeten Film das Hilfsstoffsystem zu berücksichtigen, das während der Filmbildung in den Polymerfilm eingebunden wird, und so durch wasserlösliche oder quellbare Bestandteile wie Tenside oder Verdickungsmittel in erheblichen Maß zur Wasseraufnahme des Polymerfilms beitragen kann.

Hinsichtlich der äußeren Randbedingungen ist der Quellvorgang von der Umgebungstemperatur, dem auf das Polymer wirkenden Druck sowie dem Konzentrationsgefälle zwischen anstehender Lösung und Polymerinnerem abhängig. Allerdings haben der chemische Aufbau und die Morphologie des Kunststoffs den wesentlich größeren Einfluss auf das Quellen.

Mechanisch-technologische Eigenschaften

Zur Modifizierung von Zementmörteln erfolgt die Auswahl der Polymerdispersionen zumeist nach ihren mechanisch-technologischen Eigenschaften, wobei Festigkeit und Dehnbarkeit in erster Linie von der Polymerbasis der Dispersion abhängen.

So sind reine Polystyrole sehr hart, für die technische Anwendung in Dispersionen zu hart, reine Butadiene zu weich, so dass gängige Copolymer-Dispersionen aus Styrolbutadien Styrolgehalte zwischen 20 und 85% aufweisen. Acrylat-Dispersionen weisen eine sehr große chemische Vielfalt auf, da funktionelle Gruppen leicht gezielt eingebaut werden können. Die Veränderung von Reinacrylaten zu Polymethacrylaten erhöht die Festigkeit einhergehend mit einer niedrigeren Dehnbarkeit. Auch die Zugabe von Styrol dient üblicherweise der Festigkeitssteigerung des Polymerfilms. Der Anwendungsbereich dieser Copolymere ist dementsprechend breit gefächert. Vinylacetat-Homopolymere verseifen bereits bei pH ~ 9. Dieser Effekt wird teilweise als Selbstweichmacher genutzt und kann im Bedarfsfall durch hoch verzweigte Copolymere gemindert, allerdings nicht gänzlich beseitigt werden. Soweit nicht schon in der Polymerbasis vorhanden, werden Dispersionspolymeren häufig Comonomere mit Carboxylgruppen zur höheren Vernetzung und Steigerung der Polarität und zur damit einhergehenden besseren Haftung auf mineralischen Untergründen zugegeben [94].

Besonders interessant für den Anwendungsbereich spezieller Anstriche sind Polyvinylidenchlorid-Dispersionen, bei denen das Polymer sowohl in amorpher als auch in teilkristalliner Form vorliegen und durch den Entzug der Feuchtigkeit von der einen zur anderen Form wechseln kann. Dadurch werden gute Filmbildeigenschaften während der Applikation und eine verbesserte Sperrwirkung nach der Applikation erreicht. Eine Besonderheit stellen auch die Epoxidharz-Dispersionen dar, weil diese kein fertiges Polymer enthalten; vielmehr handelt es sich um ein Harz-Härter-System, das erst während der Hydratation des Zementsteins chemisch reagiert. Die entsprechend modifizierten Mörtel werden mit ECC für **epoxy cement concrete** abgekürzt [94].

2.4.3 Einfluss der Polymermodifizierung auf die Hydratation

Die Filmbildung beginnt mit dem Entzug des Wassers durch die Zementpartikel. Folglich laufen Hydratation des Zementes und Verfilmung der Polymere bei geeigneten Bedingungen nahezu zeitgleich bzw. zeitlich minimal versetzt ab. Aus ihrer Auswahl an Vorlagerungsbedingungen eignet sich bei den Versuchen von

Dimmig [84] hinsichtlich der Festigkeit der PCC die so genannte Gemischtlagerung am besten. Begründet wird dies mit einer Trocknungsphase, in der die Polymermatrix verfilmen kann und einem Zeitraum der Feuchtlagerung, in dem die Zementsteinmatrix optimale Aushärtungsbedingungen findet. Andererseits wird konstatiert, dass sich die Filmbildung der Polymere hauptsächlich während der ersten 24 Stunden vollzieht, in der die Proben allerdings noch im Feuchtkasten verblieben. Dies scheint eher mit den Aussagen von Tubbesing [110] überein zu stimmen, wonach sich die Filmbildung unabhängig von der Lagerungsart vollzieht.

Im Allgemeinen wird von einer Hydratationsverzögerung durch die Polymere ausgegangen [94, 111, 114], wobei anführt wird, dass nach ca. drei Monaten der Hydratationsgrad der PCC dem vergleichbarer kunststofffreier Varianten entspricht. Die Hydratationsverzögerung wird mit der Adsorption der Polymere an die Zementpartikeloberfläche und der daraus resultierenden Behinderung des Wasserzutritts zu diesen erläutert. Su [30] konkretisiert dies dahingehend, dass die Partikel einer Polyvinylidenchlorid-Dispersion fast vollständig vom Zement adsorbiert werden, während das bei Styrolacrylat-Dispersionen mit steigendem Anteil an Polymergehalt in geringerem Maße der Fall ist. Neben der Polymerart ist die Adsorption der Polymerpartikel auch von ihrer Größe und Verteilung abhängig. Vergleichende Untersuchungen zwischen Dispersionen und redispergierbaren Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung der Polymere belegen die höhere Adsorption der fein verteilten und kleineren Partikel der Dispersion [111].

Des Weiteren wird Polymeren auf Basis von Acrylsäureestern eine erhebliche Hydratationsverzögerung nachgesagt. Dies wird neben der rein physikalischen Behinderung des Wasserzutritts zu den Zementpartikeln einer chemischen Reaktion der Polymere mit den Calciumionen zugeschrieben. Gierloff [112] schließt aus seinen Untersuchungen auf die Bildung von Calciumacrylat, während andere Autoren [113] nur von einer „Verlinkung“ des Calciumhydroxids mit den Carboxylgruppen des Polymers ausgehen. Konietzko [97] untersucht Styrolacrylat-PCC, bei denen die eingesetzten Dispersionen unterschiedliche Verhältnisse von Styrol und Acrylat aufweisen. Auch er findet die größte Hydratationsverzögerung, verbunden mit einem Absinken der maximalen Hydratationstemperatur, bei dem Styrolacrylat-PCC mit hohem Acrylatanteil. Sowohl der Verzögerungs- als auch der thermische Effekt werden dabei mit zunehmendem Kunststoffgehalt verstärkt. Die Modifizierung mit dem 50:50-Styrolacrylat wirkt sich in ähnlicher, allerdings abgeschwächter Weise aus. Bei den PCC mit großem Styrolanteil sind gegenüber der kunststofffreien

Referenz auch bei hohem Polymergehalt nur noch geringfügige Unterschiede im Hydratationsablauf, sowohl zeitlich als auch thermisch, auszumachen.

Zumeist wird die Hydratationsverzögerung als positiv beschrieben, da dadurch eine höhere Dichtigkeit gegeben sei. Neben der Hydratationsverzögerung ist bei PCC im Vergleich zu kunststofffreien Mörteln zudem eine deutliche Reduzierung der Wasserverdunstung in den ersten Tagen der Hydratation zu bemerken, die auf das Wasserrückhaltevermögen der Kunststoffdispersion zurückgeführt wird. Dieses resultiert wiederum aus dem kolloidalen Charakter der Kunststoffdispersionen und verschiedenen Bestandteilen des Hilfsstoffsystems. Teilweise wird die Behauptung aufgestellt, dass dadurch eine Nachbehandlung entfallen könne. Schorn [114] merkt dazu an, dass Hydratationsverzögerung und Wasserrückhaltevermögen der PCC zeitlich konform gehen. Folglich stünde das Wasser bei fehlender Nachbehandlung zum entsprechenden Hydratationszeitpunkt auch bei PCC nicht zur Verfügung. Man könne lediglich die Nachbehandlung um einige Zeit verschieben, was im üblichen Bauablauf durchaus von Vorteil sein könne. Weiter stellt er fest, dass durch diese Hydratationsverzögerung der Vergleich von herkömmlichen Mörteln mit polymermodifizierten erschwert wird, da viele Kenndaten der Mörtel von ihrem Hydratationsgrad abhängen. Schorn spricht in diesem Zusammenhang von gekoppelten Eigenschaften.

2.4.4 Gefügeausbildung der PCC

Ebenso wie die Randbedingungen der Hydratation haben die Inhaltsstoffe der eingesetzten Dispersion und die Zugabemenge des Kunststoffs grundlegenden Einfluss auf das mikroskopische Gefüge des PCC, welches sich wiederum maßgeblich auf die makroskopischen Eigenschaften auswirkt [84].

Analog zur Definition des Wasserzementwertes erfolgt dabei die Angabe des Kunststoffgehaltes üblicherweise anhand des Kunststoffzementwertes (k/z) als Verhältnis von Kunststoffmasse zu Zementtrockenmasse.

Schorn [114] unterscheidet gemäß Bild 9 zwischen vier verschiedenen Gefügetypen in Abhängigkeit von der Offenheit/Geschlossenheit der Zementstein- und Kunststoffphase und dem Verbund beider untereinander. Dabei verlässt Gefügetyp d den Bereich des überwiegend zementär gebundenen Baustoffes und fällt somit nicht mehr unter die PCC gemäß technischem Regelwerk. Daher bleibt dieser Typ in der nachfolgenden Darstellung außer Acht.




Gefügetyp	Zementstein-Phase	Kunststoff-Phase	adhäsiver Verbund	Gefügeschaubild
a	geschlossen	offen	ohne	
b			mit	
c		geschlossen		

Bild 9: Einteilung der Gefüge von PCC-Materialien nach [114]

Allen drei Matrices der Gefügetypen a bis c gemeinsam ist die geschlossene Zementsteinphase. Im Fall a ist die Kunststoffphase offen und weist keinen adhäsiven Verbund zur Zementsteinmatrix auf. Das passende Gefügeschaubild zeigt globulare Kunststoffpartikel, die augenscheinlich nicht verfilmt sind und die sich aufgrund des fehlenden Verbundes nach Konietzko [97] nicht am Lastabtrag beteiligen. Auf die aus den Gefügetypen resultierenden Eigenschaften des Festbetons wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

Gefügetyp b weist ebenfalls eine noch offene Kunststoff-Phase auf, allerdings mit adhäsivem Verbund zum Zementstein. Offenkundig waren die Hydratationsbedingungen geeignet, die Polymerpartikel der Dispersion verfilmen zu lassen, jedoch reichte die Kunststoffmenge nicht aus, eine geschlossene Matrix auszubilden. Dies ist dann beim Typ C gegeben. Es liegt eine mäanderförmig ineinander verschlungene Comatrix aus polymerer und zementärer Phase vor, bei der beide Bestandteile gemäß ihrer Festigkeits- und Elastizitätskennwerte zum Lastabtrag des Gesamtsystems beitragen. Nach Großkurth und Konietzko [115] ist der Gefügetyp c im Hinblick auf den Lastabtrag am günstigsten. Im Hinblick auf andere zu modifizierende Eigenschaften des Zementmörtels können auch die Gefügetypen a oder b zielführend sein. Der eindeutige Vorteil dieser beiden Gefügeausbildungen liegt in den aus dem geringeren Kunststoffanteil resultierenden niedrigeren Kosten im Verhältnis zum Typ c.

Die Polymermodifizierung beeinflusst nicht nur die Ausbildung der Bindemittelmatrix selbst, sondern in besonderem Maße auch die Kontaktzone zwischen Bindemittel und Gesteinskörnung. Nach Zimbelmann [zitiert in 97] wird die Benetzbarkeit der Gesteinskörnung durch oberflächenaktive Substanzen in der Dispersion verbessert, wodurch „*optimale geometrische Hydratationsbedingungen*“ [97, S.111] geschaffen werden. Darüber hinaus koppeln die Kunststoffe bei geeigneter Ausbildung ebenfalls an die Gesteinskörnung an und überbrücken dadurch die anfällige Verbundzone.

2.4.5 Mechanisch-technologische Kenndaten der PCC

Die Heterogenität des Betongefüges, insbesondere die große Differenz der E-Moduli von Zementstein und Gesteinskörnung, führt bei äußerer mechanischer Belastung entsprechend der unterschiedlichen Steifigkeiten zu einer ungleichmäßigen Spannungsverteilung im Gefüge. Es ergibt sich eine Spannungskonzentration in unmittelbarer Umgebung der Gesteinskörnung. Durch Spannungsumlagerungen entstehen unabhängig von der äußeren Lastart um das idealisiert runde Gesteinskorn herum orthogonal zueinander angeordnete Zug- und Druckspannungsbereiche.

Wie bereits ausgeführt handelt es sich bei der Grenzflächenzone zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix um die Schwachstelle des Gefüges. Daher resultiert die Spannungskonzentration in Verbundrissen im Zugspannungsbereich, die bei weiterer Laststeigerung zu Makrorissen kumulieren und schließlich zum Gesamtversagen des Bauteils führen. Folglich ist unabhängig von der äußeren Belastung jeder Betonbruch ein Zugbruch des Zementsteins.

Im Falle einer äußeren Zugbelastung verlaufen die Verbundrisse orthogonal zur Beanspruchungsrichtung, so dass sich eine Laststeigerung direkt an der Rissaufweitung beteiligt. Bei äußerer Druckbeanspruchung hingegen stellen sich die Risse aufgrund der Spannungsumlagerung parallel zur Beanspruchungsrichtung ein. Die dadurch deutlich höhere Druckfestigkeit von Beton wird im Allgemeinen mit dem ungefähr Zehnfachen der zentrischen Zugfestigkeit angegeben [116].

Eine Polymermodifizierung kann sich in Abhängigkeit von der Gefügebildung, die ihrerseits in erster Linie durch die Kunststoffmenge und die MFT beeinflusst wird, unterschiedlich auf die Festigkeiten des PCC auswirken.

In den meisten Fällen weisen die eingesetzten Polymere einen geringeren E-Modul als die reine Zementsteinmatrix auf. Liegen dann die Kunststoffpartikel entsprechend

Gefügetyp a globular und unverfilmt vor, wirken sie diesbezüglich als festigkeitsreduzierender Füllstoff.

Beteiligt sich hingegen der Kunststoff nach der Verfilmung durch Ankopplung an die Gesteinskörnung und/oder adhäsiven Verbund mit der Zementsteinmatrix am Lastabtrag, reduziert sich die Festigkeit durch den geringeren E-Modul zwar ebenfalls. Allerdings wirkt diesem Effekt die so genannte Rissstopperfunktion der polymeren Comatrix entgegen. Bild 10 verdeutlicht dies schematisch.

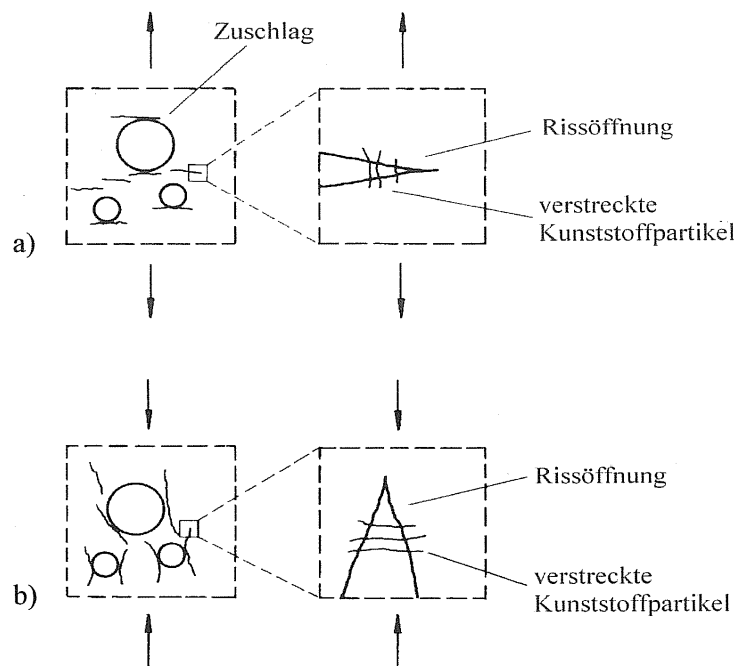


Bild 10: Schaubild der Rissanordnung und der Rissöffnungsbehinderung durch verstreckte Polymerpartikel nach [114]

Grundsätzlich verklammern die senkrecht zur Rissaufweitung vorhandenen Kunststoffpartikel den Riss bis zum eigenen Versagen. Im Falle einer Zugbeanspruchung, bei der sich – wie zuvor erläutert – die Risse orthogonal zur Belastungsrichtung ausbilden, sind die interessierenden Kunststoffpartikel folglich parallel zur Belastungsrichtung angeordnet. Dadurch können sie sich direkt am Lastabtrag beteiligen und bis zum eigenen Zerreißen die Rissaufweitung temporär stoppen. Überwiegt dieser Effekt die steifigkeitsreduzierende Wirkung des niedrigeren E-Moduls, resultiert daraus summarisch eine Steigerung der Zugfestigkeit.

Bei einer äußeren Druckbelastung hingegen ist durch die Anordnung der Risse und der entsprechenden Polymerpartikel die Rissöffnung und die Kumulation der Mikrorisse bei einer möglichen Aktivierung des Kunststoffes bereits soweit fortgeschritten, dass die Rissstopperfunktion nicht mehr greift. Daher geht mit einer Polymermodifizierung von Zementmörteln üblicherweise ein Druckfestigkeitsverlust gegenüber kunststofffreien Mörteln einher.

Konietzko [97] beschreibt eine Abhängigkeit der Festigkeit und des Dehnverhaltens der PCC von der MFT in Kombination mit der Hydratations- und der Prüftemperatur. Allgemein weisen die PCC bei kälteren Temperaturen höhere Festigkeiten auf. Die Festigkeit wird bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des Porenwassers noch durch dieses erhöht. Mit steigender Temperatur sinken folglich die Festigkeiten, hinsichtlich der Druckfestigkeit gilt dies ebenso für einen steigenden Kunststoffgehalt. Übersteigt die Prüftemperatur die Glasübergangstemperatur des Polymeren, wird dieser Effekt intensiviert und der PCC nähert sich dem duktileren Verhalten des Kunststoffs an. Hohe Festigkeiten lassen sich demnach durch Polymere mit hohen Glasübergangstemperaturen realisieren, wenn diese durch eine geeignete Vorbehandlung in verfilmten Zustand vorliegen [96, 97]. Durch die Wahl der Polymere steigt in Konietzkos Untersuchungen die Glasübergangstemperatur mit sinkendem Acrylatanteil von -17 °C über 11 °C zu 92 °C. Dementsprechend nimmt das duktilere Verhalten mit steigendem Acrylatanteil zu.

Gerade das duktile Verhalten der PCC wird bei deren vorrangigem Einsatzgebiet, der Instandsetzung von geschädigten Betonbauteilen, genutzt. Im Allgemeinen weisen die PCC durch die Polymerkomponente eine bessere Haftung auf Altbeton auf. Aufgrund des geringeren E-Moduls bauen sich in Kombination mit der geringeren Schwindneigung weniger Spannungen auf, denen zudem eine höhere Zugfestigkeit gegenüber steht. Folglich reduziert sich auch die Rissneigung des Mörtels bei Applikation auf Altbeton durch die Polymermodifizierung [117].

Die für PCC typischen Druckfestigkeitsverluste gegenüber rein zementgebundenen Mörteln ließen sich bei Konietzko [97] nur bei geringen Kunststoffgehalten und verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vermeiden. Bei anderenorts getätigten Untersuchungen konnte dieser Druckfestigkeitsverlust vereinzelt durch den Zusatz von Mikrosilika [118] oder Verwendung spezieller Dispersionen [119] kompensiert werden.

Gleichwohl wird in der Literatur zum Teil von einer Druckfestigkeitssteigerung der PCC im Vergleich mit kunststofffreien Mörteln berichtet [120]. Dabei handelt es sich

allerdings um eine mittelbare Festigkeitssteigerung. Die globulare Gestalt der Kunststoffpartikel führt im Frischmörtel zu einer Art Kugellagereffekt, wodurch sich eine verflüssigende Wirkung ergibt, die unter anderem durch die Carboxylatgruppen der Polymere noch verstärkt wird. Folglich kann bei gleicher Konsistenz von kunststofffreiem Mörtel und PCC der PCC mit einem geringeren w/z-Wert ausgeführt werden. Aus dieser w/z-Wert-Reduzierung resultiert eine Festigkeitssteigerung, die den Festigkeitsabfall durch den geringeren E-Modul gegebenenfalls mehr als ausgleicht. Summarisch kann sich daher eine Erhöhung der Festigkeit von PCC gegenüber den Referenzmörteln ergeben [114]. Da an den w/z-Wert jedoch auch die Porosität gekoppelt ist, lassen sich die Ergebnisse solcher PCC im Vergleich zur jeweiligen Referenz nur noch schwer interpretieren. Inwieweit festigkeits- oder auch dauerhaftigkeitsrelevante Veränderungen auf das eingesetzte Polymer selbst oder auf die Reduzierung des w/z-Wertes zurückzuführen sind, ist dann kaum mehr abschätzbar.

2.4.6 Porosität und Dauerhaftigkeit der PCC

Die gegenüber kunststofffreien Mörteln geänderte Porosität der PCC wird zumeist im Zusammenhang mit dem Widerstand gegen eindringende Gase und Flüssigkeiten oder in Bezug auf den Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand untersucht, der bekanntlich in erheblichem Maß von der Porosität beeinflusst wird [36, 96].

Im Hinblick auf dauerhaftigkeitsrelevante Fragestellungen ist zwischen dem Luftporengehalt und dem frei zugänglichen Porenvolumen zu unterscheiden. Die Luft- oder Verdichtungs-poren liegen größtenteils gekapselt vor und tragen somit nicht zum Flüssigkeitstransport bei, stellen aber Expansionsraum für innere Volumenvergrößerungen, sei es durch Phasenneubildungen oder durch Frost-Beanspruchungen, und können so makroskopische Schäden verringern. Andererseits wirkt sich der Luftporengehalt vermindernd auf die Festigkeit der Betone aus und beeinflusst dadurch indirekt negativ die Dauerhaftigkeit.

Das frei zugängliche Porenvolumen beschleunigt den Transport von außen eindringender Schadstoffe und wirkt insofern dauerhaftigkeitsreduzierend.

Untersuchungen zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand polymermodifizierter Mörtel und Betone werden in [94, 121, 122] vorgestellt. Die dort nachgewiesene Verbesserung des Widerstandes von PCC gegenüber kunststofffreien Mörteln und Betonen wird auf einen erhöhten Luftporengehalt und eine geringere Kapillarporosität zurückgeführt. Allerdings verringert sich die Effektivität der Polymermodifizierung

diesbezüglich bei Kunststoffgehalten über $k/z = 0,05$ oder kehrt sich gar ins Gegenteil, so dass bei $k/z = 0,20$ beispielsweise der Frost-Tausalz-Widerstand geringer ist als bei der Referenz. Hier konnte ein Zusammenhang zum ebenfalls gesunkenen Luftporengehalt hergestellt werden.

Untersuchungen von Gierloff [112] bestätigen diesen Zusammenhang zwischen Luftporengehalt und Kunststoffzugabemenge. Unabhängig von der eingesetzten Dispersion weist der PCC bei niedrigem Kunststoffgehalt ($k/z = 0,05$) einen höheren Luftporengehalt als die Referenz auf, mit steigendem Kunststoffgehalt sinkt dieser jedoch unter den Wert der kunststofffreien Referenz. Gierloff begründet dies mit der durch den höheren Kunststoffgehalt verbesserten Fließ- und Verdichtungsfähigkeit des Betons. Grundsätzlich führen die Stabilisatoren in den Dispersionen durch den Mischvorgang zu einem höheren Lufteintrag in den Frischmörtelansatz. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Kunststoffgehalt zwar, allerdings können sich die Luftbläschen vermehrt zu größeren Luftblasen zusammenschließen und durch die höhere Plastizität des Betons entweichen. Konietzkos Ergebnisse [97] bestätigten den sinkenden Luftporengehalt mit steigendem k/z -Wert. Er stellt jedoch bei allen untersuchten Varianten geringere Luftporengehalte als bei der nicht modifizierten Referenz fest und führt das auf die optimale Einstellung von Dispersion und Entschäumer zurück.

Hinsichtlich des Zusammenhangs von Porositätsänderung durch die Polymermodifizierung und verbessertem Frost- oder Frost-Tausalz-Widerstand der PCC gibt Herrmann [96] zu bedenken, dass zusätzlich zum Gefüge die Klebewirkung der Polymere, entsprechend der von Schorn dargestellten Rissstopperfunktion, die sonst ggf. bereits abgesprengten Betonteile noch mit dem Restbeton verkittet, was sich zusätzlich positiv auswirkt. Dadurch lässt sich auch der allgemein verbesserte Frost-Tausalz-Widerstand unabhängig von der Polymerart erklären.

Ähnlich verhält es sich mit der Wirkung der Polymere in Bezug auf eindringende Flüssigkeiten. Neben der Veränderung der Porosität, kann der Kunststoff mit und auf die Flüssigkeiten unterschiedlich reagieren. Grube et al. [123] stellen hierzu zwei Modelle auf. Zum einen könnten die Polymere mit der in den Beton eindringenden Flüssigkeit chemisch reagieren, dadurch deren Viskosität erhöhen und somit die Eindringgeschwindigkeit und -tiefe reduzieren. Zum anderen bestünde die Möglichkeit, dass die Polymere durch die anstehende Flüssigkeit quellen und dadurch die Poren und somit den Transportweg für die Flüssigkeit ins Betoninnere hinein verschließen oder zumindest durch Verringerung des Porenradius verengen. Das Quellen der Polymere in der eindringenden Flüssigkeit und die in der Folge

erzielte höhere Dichtigkeit des PCC wird auch von anderen Autoren als Begründung für die scheinbar verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen betonangreifende Stoffe benannt [5, 124, 125].

Untersuchungen verschiedener Autoren zur Karbonatisierung von PCC werden in [84] zusammengestellt, allerdings ohne einheitliches Ergebnis hinsichtlich Polymerart oder Gehalt.

Konietzko und Herrmann führen unter anderem direkte Porositätsmessungen per Quecksilberdruckporosimetrie durch. Konietzko [97] zufolge weitet dabei ein hoher Acrylatanteil in der Styrolacrylat-Dispersion das Porengefüge, während hohe Styrolanteile ein eher dichtes Gefüge bedingen. Diese Feststellungen gehen mit seinen Ergebnissen zur Wasseraufnahme nach 24 h gemäß 1987 gültiger DIN 53 495 konform. Demnach steigt die Wasseraufnahme mit sinkendem Styrolanteil. Nach Schorn [114] weisen PCC-Materialien eine retardierte Wasserabgabe auf, hervorgerufen durch das erhöhte Wasserrückhaltevermögen der Dispersion. Ein ähnlicher Effekt trete auch bei der Wasseraufnahme auf, so dass ein Versuchszeitraum von nur 24 h, wie er bei rein zementgebundenen Proben üblich ist, hier unzureichend sei, um die absolute Wasseraufnahme beurteilen zu können.

Herrmann [96] findet steigende Gesamtporositäten bei Modifizierung der Mörtel mit 10 V-% Vinylacetat- und Styrolbutadien-Dispersionen. Höhere Kunststoffgehalte reduzieren bei beiden Varianten die Gesamtporosität auf den Wert der kunststofffreien Referenz. Die Zugabe von Acrylat verringert die Gesamtporosität der PCC im Vergleich zur Referenz bei beiden Zugabemengen deutlich. Das Untersuchungsszenario umfasst zudem zwei Styrolacrylat-Dispersionen, die sich hinsichtlich der Kenndaten nur in der MFT unwesentlich, da beide unterhalb der zu erwartenden Hydratationswärme liegen, zu unterscheiden scheinen. Dennoch führen die jeweiligen Modifikationen in allen untersuchten Bereichen zu differierenden Ergebnissen. Hier scheint Dimmigs Aussage [84], dass das Hilfsstoffsystem einer Dispersion signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere und des jeweiligen PCC hat, zutreffend zu sein.

2.5 Sulfatbeständigkeit polymermodifizierter Mörtel (PCC)

Entsprechend der vorstehenden Ergebniszusammenstellung andernorts getätigter Untersuchungen wird häufig unter Berufung auf eine durch eine Porenradialverkleinerung im Zementstein erwartete höhere Dichtigkeit der PCC gegenüber dem

rein zementgebundenen System eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen von außen eindringende Schadstoffe angenommen.

Nägele [94] gibt dazu in einer tabellarischen Zusammenstellung eine qualitative Übersicht über die Beständigkeit verschiedener PCC in unterschiedlichen Lösungen und weist beispielsweise Synthesekautschuk-modifizierten Systemen eine deutlich verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Natriumsulfatlösungen zu. Auch der Natriumsulfatwiderstand von PCC mit Naturkautschuk wird zumindest als „geringfügig verbessert“ eingestuft, während diesbezüglich keine Angabe zum Styrolbutadien gemacht wird.

Dimmig [84] stellt Ergebnisse früher Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von PCC zusammen, wonach die dort verbesserte Beständigkeit auf die höheren Festigkeiten und die geringere offene Porosität der PCC zurückgeführt wird. In ihren eigenen diesbezüglichen Untersuchungen [126, 127] wendet sie im Prinzip das Koch-Steinegger-Verfahren mit einer 28-tägigen Vorlagerungszeit an und beurteilt die Sulfatbeständigkeit der PCC im Vergleich zu nicht modifizierten Referenzmörteln anhand des Biegezug-Verhältnisses von sulfat- und wassergelagerten Proben nach 35 Tagen Auslagerungsdauer. Dabei wurden die w/z-Werte der einzelnen Mischungen zum Teil der Verarbeitbarkeit angepasst. Im Ergebnis kann keine verallgemeinernde Aussage zum Einfluss der Polymere auf die Sulfatbeständigkeit getroffen werden. Auch die Ergebnisse der mit Duroplasten modifizierten ECC spiegeln demnach nicht deren thermische und chemische Beständigkeit wider.

Sasse und Rößler [4] führten ebenfalls Untersuchungen zum Sulfatwiderstand von PCC, allerdings in Anlehnung an das Wittekindt-Verfahren, durch. Die Vorlagerungszeit wurde auf 28 Tage und der Messzeitraum auf 180 Tage verlängert. Hinsichtlich der Mischungszusammensetzung wurde ein konstantes Verhältnis von Gesteinskörnung und Bindemittel angesetzt, da die Bindemittelanteile aus Zement und Polymer als konkurrierend angesehen werden. Folglich ergibt sich ein differierendes Zement-Gesteinskörnungs-Verhältnis bei unterschiedlichen Kunststoffgehalten. Die gemessenen Luftporengehalte schwanken zwischen 1,8 und 11,8 V-%, so dass davon auszugehen ist, dass außer dem herstellerseitig eventuell bereits in den Dispersionen enthaltenen Entschäumer kein weiterer zugegeben wurde. Als Schlussfolgerung aus den gemessenen Dehnungsdifferenzen zwischen Wasser- und Sulfatlagerung nach 180 d der PCC im Vergleich zu kunststofffreien Mörteln wird der Einfluss der Polymermodifizierung auf die Sulfatbeständigkeit der Mörtel als unvorhersehbar charakterisiert. Eine schlechtere Beständigkeit wird mit hohen Luftporengehalten korreliert. Eine Verbesserung hingegen sei mittels Polymer-

modifizierung nur vereinzelt möglich bzw. im Falle von $w/z = 0,40$ auch nicht nötig. Allerdings wird eine grundsätzliche Prüfung der Sulfatbeständigkeit bei aus anderen Gründen benötigter oder bevorzugter Polymermodifizierung empfohlen, da andernfalls unerwünscht hohe Dehnungen durch die Sulfatbelastung bei Einsatz entsprechend ungeeigneter Polymere auftreten könnten.

Zu den dargestellten Untersuchungen ergeben sich verschiedene Kritikpunkte. Allen Untersuchungen gemeinsam ist ein Vorlagerungszeitraum von lediglich 28 Tagen. Nach dieser verhältnismäßig kurzen Zeit weisen PCC aufgrund der Hydratationsverzögerung noch einen geringeren Hydratationsgrad als die entsprechenden kunststofffreien Referenzmörtel auf. Mögliche schlechtere Werte der PCC könnten darauf zurückzuführen sein. Des Weiteren fallen die hohen Schwankungsbereiche im Luftporengehalt oder die Anpassung des w/z -Wertes an die Verarbeitbarkeit auf. Beide Varianten verändern die Festigkeitswerte sowie die Gefügestruktur der Mörtel unabhängig von einer Polymermodifizierung. Dadurch ist eine Unterscheidung zwischen dem Effekt der Polymermodifizierung selbst und dem reduzierten w/z -Wert bzw. dem erhöhten Luftporengehalt kaum möglich. Ungewöhnlich ist auch die Korrelation zwischen hohem Luftporengehalt und geringer Beständigkeit der Mörtel gegen Phasenneubildungen. Hier scheint ein Abgleich mit den Festigkeiten sinnvoller. Derartige Daten liegen zu diesen Versuchsreihen jedoch nicht vor. Weiter deuten die in [4] abgebildeten Diagramme zum Dehnverhalten der PCC unter Sulfateinwirkung an, dass der schon auf 180 Tage erweiterte Untersuchungszeitraum nach wie vor nicht ausreichend ist.

Zusammenfassend bedarf der bisherige Kenntnisstand zum Einfluss der Polymermodifizierung auf die Sulfatbeständigkeit entsprechend modifizierter Mörtel weitergehender systematischer Forschung.

3 Material und Prüfprogramm

3.1 Materialien

In der Praxis werden für PCC zumeist CEM I 42,5 R eingesetzt [4]. Nach Schubert und Großkurth [128] hat die Festigkeit des Zementes bei sonst gleichen Randbedingungen lediglich Auswirkung auf die Standzeit, aber keine Änderung des Schädigungsmechanismus zur Folge. Daher wurden zur Realisierung einer „Schnellprüfung“ ebenfalls übliche Zemente allerdings geringerer Festigkeit gewählt; konkret wurden ein handelsüblicher CEM I 32,5 R sowie ein hochsulfatbeständiger CEM I 32,5 R-HS und ein ebenfalls hochsulfatbeständiger CEM III/B 32,5 R-LH/HS gemäß DIN 1164-10 [129] aus demselben Werk eingesetzt.

Erste Untersuchungsergebnisse zur Dauerhaftigkeit von PCC deuteten auf die Hydrophilie der eingesetzten Polymerdispersion als wesentlichen Faktor hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber sulfathaltigen Lösungen hin [41]. Daher wurden die Dispersionen D1 bis D3 (siehe Tabelle 1) so ausgewählt, dass eine möglichst breite Variation hinsichtlich der Hydrophilie bzw. Hydrophobie gegeben ist.

Nach Herstellerangaben [130] sind Acrylate und Methacrylate als eher hydrophil zu charakterisieren. Bei der Copolymerisation mit Styrol verändert sich diese Eigenschaft mit zunehmendem Styrolanteil zu relativ hydrophob. Vinylacetat-Copolymere hingegen sind demnach als hydroplastifizierend zu bezeichnen.

Dimmig [84] betont stets die Abhängigkeit der meisten PCC-Eigenschaften vom Hilfsstoffsystem der Dispersion. Um die These über den Zusammenhang zwischen Hydrophilie der Polymere und Sulfatbeständigkeit der entsprechenden PCC zu überprüfen, bedurfte es weiterer Dispersionen vergleichbarer Polymerbasis, jedoch unterschiedlicher Hilfsstoffsysteme, wobei letzteres durch die Wahl eines anderen Herstellers realisiert wurde.

Die Dispersionen D4 und D5 dienen daher bei mit D1 und D2 vergleichbarer Polymerbasis dieser Überprüfung. Da auch Butadien-Copolymere als hydrophil einzustufen sind, wurde die Dispersion auf Basis von Styrolbutadien (D6) hinzugenommen, um den Einfluss des Styrols bei Einsatz verschiedener Copolymere auf die Gesamthydrophilie/ -phobie der Dispersionspolymere beurteilen zu können.

In Tabelle 1 sind einige charakteristische Kennwerte für die verwendeten Polymerdispersionen zusammengestellt.

Tabelle 1: Typische Kenndaten der eingesetzten Dispersionen (Herstellerangaben)

Nr.	(Co-)Polymer	Feststoff- gehalt [M-%]	mittlere Teilchen- größe [nm]	Glas- übergangs- temperatur [°C]	pH-Wert
D1	Acryl-Methacryl- säureester	48	120	20	7,5-8,5
D2	Vinylacetat- Dibutylmaleinat	55	700	13	3,0-5,0
D3	Styrol-Butylacrylat	55	240	17	7,0-8,5
D4	Reinacrylat	47	k.A.	10	9,5-10,5
D5	Vinylacetat- Vinylversat- Maleinsäureester	51	400	7	3,0-5,0
D6	Styrolbutadien	48,5	150	-5	7,0-9,0

Vor ihrem Einsatz zur Mörtelmodifizierung wurden die herstellerseitig angegebenen Glasübergangstemperaturen für die Polymerdispersionen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie überprüft und bestätigt. Da bei den ausgewählten Dispersionen die Glasübergangstemperatur und die Mindestfilmbildetemperatur sehr dicht beieinander liegen, konnte so bereits im Vorfeld sicher gestellt werden, dass die Erwärmung der Mischungsansätze im Zuge der Hydratation für eine Verfilmung der Polymere ausreicht.

Nach Herstellerangaben sind alle ausgewählten Dispersionen für die Anwendung im Bausektor entwickelt worden und zur Modifizierung hydraulischer Systeme geeignet.

Vorsorglich wurden zusätzlich Infrarotspektroskopien an freien Polymerfilmen vor und nach Lagerung in gesättigter Kaliumhydroxid-Lösung durchgeführt, die deren Alkalibeständigkeit belegen.

Die drei Zemente wurden jeweils als unmodifizierte Referenz eingesetzt und der CEM I 32,5 R zusätzlich mit allen Polymerdispersionen kombiniert. Bei den Untersuchungen kristallisierte sich eine grundsätzliche Unterscheidung hinsichtlich der Polymerart heraus, die es ermöglichte die PCC in zwei Gruppen zu teilen. Hierbei handelt es sich zum einen um die Gruppe der mit Vinylacetat (D2 und D5)-modifizierten Mörtel und zum anderen um die Gruppe der Acrylat (D1 und D4)-, Styrolacrylat (D3)- und Styrolbutadien (D6)-PCC. Für die weiterführenden Analysen mit den hochsulfatbeständigen Zementen wurden die zwei Dispersionen D1 (Acrylat) und D5 (Vinylacetat) als jeweils typische Vertreter dieser Gruppen ausgewählt, so dass sich der Probenumfang ohne signifikante Informationseinbußen sinnvoll reduzieren ließ.

Seitens der Mischungen der Mörtel setzt sich die Grundmischung aus Normsand, Zement und Wasser in den Masse-Verhältnissen 3:1:0,5 zusammen. Es kam sowohl für die Mischungen als auch für die Vergleichsauslagerung ausschließlich deionisiertes Wasser zum Einsatz. Das Verhältnis von Gesteinskörnung zu Zement wurde in allen Untersuchungen beibehalten, um den diesbezüglichen Einfluss möglichst gering zu halten. Das Dispersionswasser wurde auf das Anmachwasser angerechnet. Der Kunststoff hingegen bildet in Bezug auf die Stoffraumrechnung einen zusätzlichen Bestandteil, wodurch sich je nach Betrachtungsweise unterschiedliche resultierende Wasser-Bindemittel-Werte ergeben.

Häufigster Kritikpunkt der Beurteilung von PCC, insbesondere der Sulfatbeständigkeit, ist die gewählte Referenzmischung. Aufgrund der vielen ineinander greifenden Faktoren lässt eine einzige Referenz keine eindeutige Aussage zu. Um aussagekräftige Vergleiche ziehen zu können, wurde daher in der vorliegenden Arbeit eine umfangreiche Matrix verschiedener Mischungsvarianten erstellt.

Der w/z-Wert der Mischungen variiert von 0,40 über 0,50 zu 0,60. Die k/z-Werte wurden im Rahmen praxisüblicher Kunststoffgehalte zu 0,05 und 0,10 festgelegt. Lediglich auf die Variante $w/z = 0,60$ und $k/z = 0,10$ wurde verzichtet, da dieser zu flüssig werdende Ansatz zum Bluten neigte. Für die Zementsteine entfiel aufgrund dessen der w/z-Wert 0,60 gänzlich.

Die sich daraus ergebende Matrix von neun verschiedenen Mischungsvarianten je eingesetzter Dispersion allein für die normalzementgebundenen Mörtel- und Zementsteinproben zuzüglich der kunststofffreien Referenzprobekörper ermöglicht verschiedene Vergleiche. Konkret lässt sich so die Beurteilungsgrundlage variieren - zum Beispiel können sowohl Proben gleichen w/z-Wertes, aber unterschiedlicher Porosität als auch Proben gleicher Porosität, aber unterschiedlicher Festigkeit miteinander verglichen werden. Dadurch ergibt sich ein umfassendes Bild über die Wichtigkeit des jeweiligen Einflussfaktors.

Der Luftporengehalt aller Mörtel- und Zementsteinmischungen wurde durch Zugabe eines Entschäumers – soweit herstellerseitig noch nicht oder nicht ausreichend geschehen – auf gleiches Niveau eingestellt. Dadurch ergab sich eine geeignete Verarbeitbarkeit und eine in etwa gleich große Rohdichte aller Mischungen, so dass auch diesbezüglich sinnvolle Vergleiche gewährleistet sind.

3.2 Prüfprogramm

Das Prüfprogramm setzt sich aus drei verschiedenen Blöcken zusammen. Zum einen wurden die Veränderungen der Mörtелеigenschaften durch die Polymermodifizierung als Grundlagendaten dokumentiert. Da diese sich zum Teil gegenseitig bedingen – wie bereits erwähnt, spricht Schorn von gekoppelten Kennwerten – war eine ausführliche Dokumentation geboten. Zum anderen wurden die Veränderungen der Polymerfilme selbst unter Sulfateinwirkung geprüft, um so die am Gesamtkomplex PCC während der Sulfatauslagerung erhaltenen experimentellen Daten besser bewerten zu können. Den Hauptteil bilden abschließend entsprechend der Themenstellung die Untersuchungen polymermodifizierter Mörtel und Zementsteine unter Sulfateinwirkung.

Neben den zuvor genannten Frischmörtelkenndaten wurde die Bestimmung der mechanisch-technologischen Grunddaten an Mörtelprismen der Abmessungen 4 cm x 4 cm x 16 cm durchgeführt. Nach einer Vorlagerung in Form einer so genannten Gemischtlagerung mit sieben Tagen in der Kunststoffschalung im Feuchtkasten und einer sich nach dem Entschalen anschließenden Klimalagerung bei 23°C und 50% r. F. über einen Zeitraum von weiteren 21 Tagen erfolgte die Prüfung der Biegezug- und Druckfestigkeiten nach DIN 18555-3 [131].

Zur Gefügebildung wurden einerseits rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM), andererseits Analysen mittels Quecksilberdruckporosimetrie

eingesetzt. Die REM-Aufnahmen dienten dabei in erster Linie der Kontrolle des Verbundes zwischen Gesteinskörnung und polymerer Matrix sowie deren Verfilmung. Dazu wurden Proben aus den strukturell größtenteils visuell ungeschädigten Endstücken der auf Biegezug- und Druckfestigkeit geprüften Mörtelprismen entnommen, diese plan geschliffen und der Zementstein in den oberflächennahen Bereichen mittels HNO_3 -Ätzung entfernt.

Die Gesamtstruktur der Mörtel wurde mittelbar über die Quecksilberdruckporosimetrie mit Hilfe des Gerätes Porotec: Pascal 140+240 und zugehöriger Software an denselben Endstücken bestimmt, wobei die karbonatisierte und damit dichtere Randzone bei der Probennahme ausgeschlossen wurde. Diese Untersuchungsmethode erlaubt die einfache und schnelle Bestimmung der für den Flüssigkeitstransport maßgebenden Porosität. Unter Würdigung von Bild 11 umfasste der Druckbereich ca. 13 kPa bis maximal 200 MPa. Bei Annahme der in DIN 66 133 [132] festgelegten Werte für die Oberflächenspannung und den Benetzungswinkel entspricht dies einem Porenradienbereich von ca. 57 μm bis 3,8 nm. Kleinere Poren sind für den Sulfattransport unerheblich, da der effektive Sulfat-Ionenradius nach [24] bei 0,4 nm liegt. Unter Berücksichtigung der Hydrathülle ist ein Sulfattransport in kleinere als den gemessenen Poren und eine damit verbundene Ettringitneubildung folglich kaum möglich.

Die der Methodik geschuldeten Modellannahmen beeinflussen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nur marginal [133]. Auch die Kompressibilität der Polymerfilme ist hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Ergebnisse vernachlässigbar.

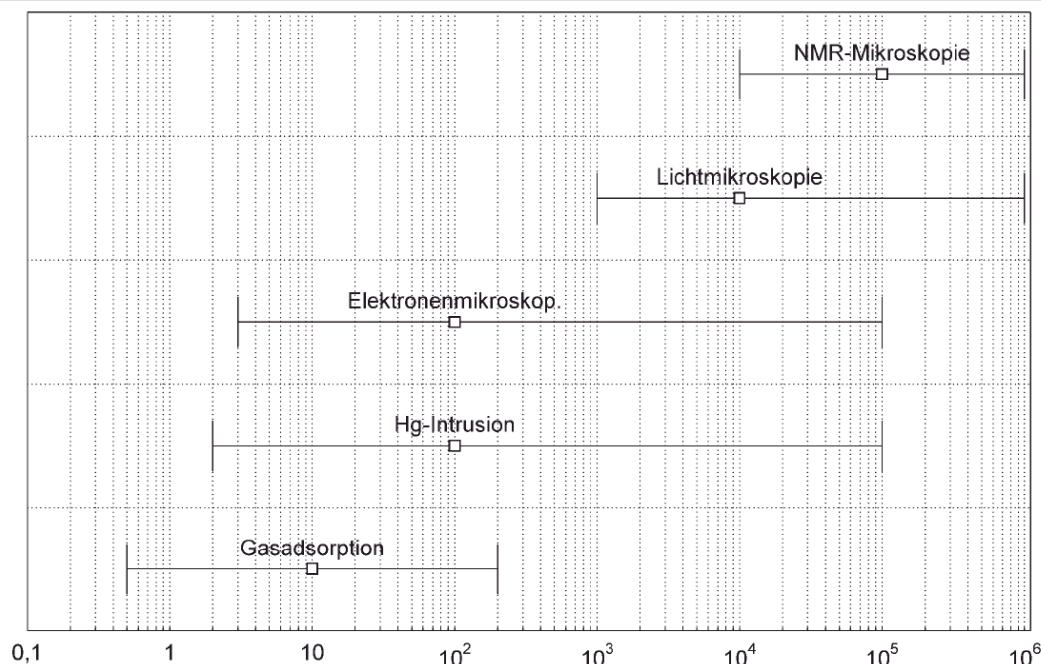


Bild 11: Größenordnung messbarer Porenweiten [nm] verschiedener Analysemethoden [134]

Neben den auslagerungsunabhängigen Untersuchungen wurden die aus den Polymerdispersionen gewonnenen freien Polymerfilme unter Sulfateinwirkung analysiert. Infrarotspektroskopische Untersuchungen dienten dem Ausschluss chemischer Veränderungen der Polymerfilme durch die Sulfatlagerung. Zur Bestimmung der physikalischen Veränderung wurde einerseits die Benetzbarkeit der Filme mittels Auftropfen einer definierten Menge an deionisiertem Wasser sowie 5%-iger Natriumsulfatlösung und anschließender graphischer Auswertung analysiert. Andererseits wurden Quell- und Zugversuche an in diesen Prüflösungen gelagerten Polymerfilmen durchgeführt.

Vorversuche zu verschiedenen Prüfscenarien hinsichtlich Lagerung der PCC-Prüfkörper, Konzentration der Prüflösung, Form und Größe der Probekörper sowie Messmethodik [41] führten zu dem nachfolgend beschriebenen Prüfprogramm für die Untersuchungen der polymermodifizierten Mörtel unter Sulfateinfluss.

Zur Vermeidung von Kanteneffekten wurden Zylinderprüfkörper der Abmessungen $\varnothing = 50 \text{ mm}$ und $h = 50 \text{ mm}$ bei Mörtel sowie $\varnothing = 25 \text{ mm}$ und $h = 30 \text{ mm}$ bei Zementstein eingesetzt. Diese relativ dicken Querschnitte waren schmalere Prüfkörpern aufgrund ihrer geringeren Streuung und besseren Wiederholgenauigkeit der Ergebnisse vorzuziehen. Die Vorlagerung erfolgte in Form der bereits bei den Grundlagendaten beschriebenen Gemischtlagerung. Durch das Wasserrückhalte-

vermögen der Kunststoffe wurde im Anschluss an die 7-Tage-Lagerung im Feuchtkasten ein Zeitraum von 7 Wochen Trockenlagerung für die Zementsteinproben und von 12 Wochen für die Mörtelproben benötigt, um annähernd Ausgleichsfeuchte zu erreichen. Dadurch sollte gewährleistet werden, dass bei der sich anschließenden Auslagerung der Sulfattransport über das deutlich schnellere kapillare Saugen denn über Diffusion erfolgte. Die entstandene karbonatisierte und damit dichtere Randschicht wurde fuß- und kopfseitig unmittelbar vor der Auslagerung mechanisch abgetrennt.

Die Auslagerung erfolgte zur Gewährleistung eines quasi eindimensionalen Stofftransports in Form einer Fußbettlagerung, schematisch in Bild 12 dargestellt, an den zuvor mit Epoxidharz ummantelten Prüfkörpern in Anlehnung an das MNS-Verfahren [87] bei 8°C in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung einerseits und deionisiertem Wasser andererseits.

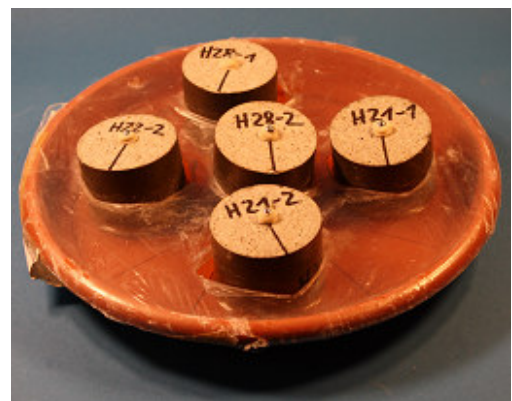
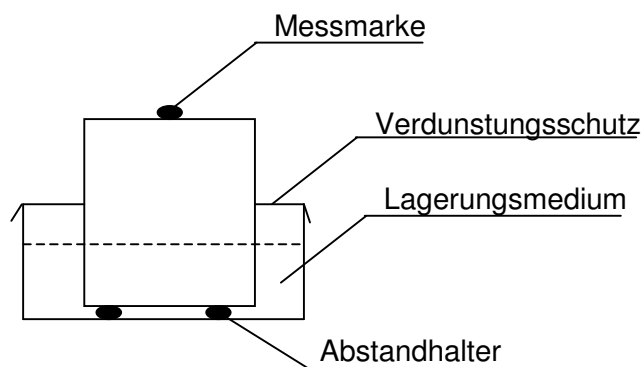


Bild 12: Fußbettlagerung

Eigene Voruntersuchungen belegen, dass die hohe Konzentration der Prüflösung in Kombination mit der niedrigen Temperatur die durch Ettringitbildung hervorgerufenen Schädigungen beschleunigt, ohne notwendigerweise von Beginn an Überlagerungen mit Gipstreiben hervorzurufen [41]. Zur Aufrechterhaltung gleichmäßiger Sulfatzufuhr wurde die Prüflüssigkeit bei Mörtelproben vierwöchig, bei Zementsteinproben vierzehntägig gewechselt.

Von den beschriebenen Zylinderprüfkörpern wurden jeweils zwei Chargen hergestellt. Die erste Charge diente der kontinuierlichen Bestimmung der Masseänderung sowie der Längenänderung während der Auslagerung in beiden Prüflösungen. Die Längenänderung der Probekörper resultiert beim Sulfatreiben aus verschiedenen Prozessen, vorwiegend der Aneinanderreihung von Rissen im

Inneren des Probekörpers. Es handelt sich insofern im streng werkstofflichen Sinn nicht um eine Dehnung. Dieser Begriff hat sich jedoch in der Literatur auch für diese Thematik eingebürgert, so dass im Weiteren die auf die Ausgangslänge bezogene Längenänderung als Dehnung und die zeitliche Änderung dieser Dehnung als Dehnverlauf bezeichnet werden.

Anhand der so ermittelten Dehnungsverläufe erfolgte die Festlegung der diskreten Zeitpunkte, zu denen die zerstörenden Prüfungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) inklusive energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie Quecksilber-Druckporosimetrie der zweiten Charge stattfanden.

Zu den festgelegten Zeitpunkten wurden Probekörper der zweiten Charge aus der Lösung entnommen und mechanisch bei Mörtel in fünf, bei Zementstein in vier Scheiben getrennt, wobei die Kennzeichnung der gleichmäßigen Scheibendicke vor der Auslagerung an der Mantelfläche durchgeführt wurde, um den Substanzverlust der untersten Scheibe korrekt zu erfassen. Scheibe I ist dabei die in der Lösung stehende Scheibe am Probenfuß, während Scheibe V (Mörtel) bzw. IV (Zementstein) jeweils die Scheibe am Probenkopf ist. Nach Trocknung und Entfernen der Ummantelung wurden die einzelnen Scheiben für die rasterelektronenmikroskopischen und quecksilberdruckporosimetrischen Analysen sowie für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen gebrochen und anschließend in einer Schwingmühle gemahlen.

Die strukturellen Untersuchungen erfolgten wie zuvor für die Grundlagendaten beschrieben. Mittels Röntgendiffraktometrie (Gerät: Bruker AXS D8) und der Quantifizierungssoftware TOPAS 2.0 wurden die prozentualen Anteile der mineralischen Hauptphasenanteile der Prüfkörper getrennt nach Zuschlag und Bestandteilen des Zementsteins bestimmt. Bei der angewandten Methodik ist durch das Gemisch von schweren und leichten Phasen und der daraus resultierenden unterschiedlichen Streufähigkeit dieser Phasen, die sich wiederum auf die jeweilige gemessene Intensität niederschlägt, der so genannte Massenadsorptionskoeffizient zu berücksichtigen. Um dessen Einfluss sowie den des Normsandes zu minimieren, wurde das Mahlgut vorher auf 25 µm abgesiebt. Die Software quantifiziert die vom Anwender ausgewählten Phasen nach dem Fundamentalparameteransatz unter Verwendung der Rietveld-Methode und normiert diese summarisch auf 100%, so dass es sich bei Auswahl der Hauptphasen um eine vergleichende quantitative Analyse handelt.

4 Ergebnisse

4.1 Allgemeines

Bei den im Weiteren zusammengefassten Ergebnissen der an den polymer-modifizierten Mörteln und Zementsteinen vorgenommenen experimentellen Untersuchungen kristallisierte sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Styrolacrylat-, den Styrolbutadien- und den Acrylat-Dispersionen einerseits und den Vinylacetat-Copolymeren andererseits heraus. Zur Wahrung der Übersicht werden im Text größtenteils jeweils zwei typische Vertreter, zum einen die eher hydrophile Dispersion D1 auf Basis eines Acrylmethacrylsäureesters und zum anderen die hydroplastifizierende Dispersion D2 auf Basis eines Vinylacetat-Dibutylmaleinats, zur Veranschaulichung graphisch dargestellt. Weitere Daten finden sich im Anhang der Arbeit.

Das gesetzte Ziel, eine Wichtung des Einflusses der durch die Polymermodifizierung geänderten Eigenschaften des PCC gegenüber dem reinen Zementmörtel hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit der PCC in Form eines Ranking zu erstellen, kann nur sinnvoll gelingen, wenn diese vor der Auslagerung vorhandenen Veränderungen umfassend dokumentiert werden. Daher wird im Folgenden besonderes Augenmerk auf die Grundlagendaten gelegt.

4.2 Mechanisch-technologische und strukturelle Grundlagendaten

Als Basis der Interpretation der während der Auslagerung erhaltenen Daten dienen die Biegezug- und Druckfestigkeit der Mörtelprismen im Alter von 28 Tagen sowie die Porosität in Form des Porenvolumens und der Porenradienverteilung vor der Auslagerung. Zudem galt es, die Ausbildung der Polymerfilme in den Mörteln mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) zu prüfen.

Die REM-Aufnahmen in den Bildern 13 bis 18 visualisieren am Beispiel der PCC mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$ die erfolgreiche Verfilmung des Polymers und das dadurch gebildete Geflecht, das die Zementsteinmatrix durchzieht. Darüber hinaus ist in Abhängigkeit vom gewählten Bildausschnitt in einigen Bildern die gute Anbindung der Polymerfilme an die Gesteinskörnung zu erkennen. Diese ist unabhängig von w/z - und k/z -Wert bei allen Polymerdispersionen gegeben.

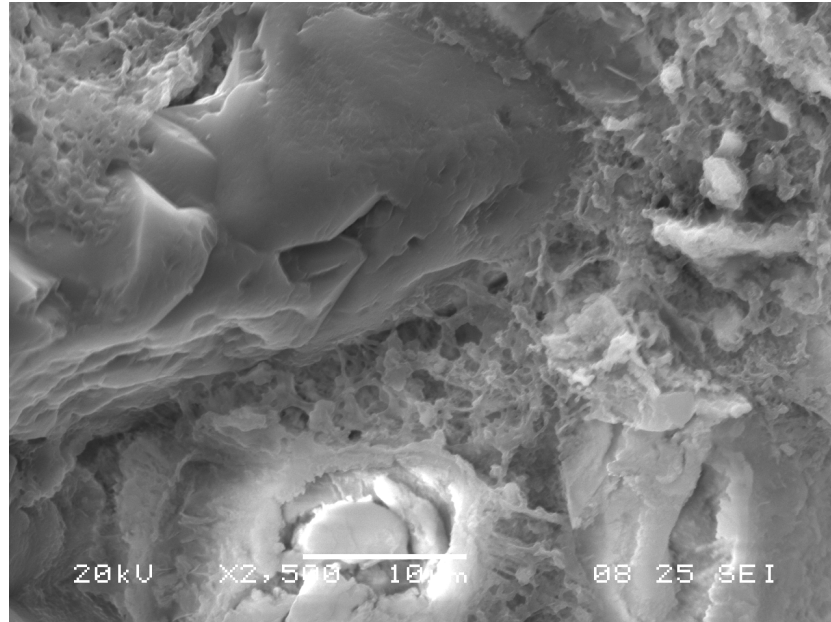


Bild 13: REM-Aufnahme des Gefüges einer HNO₃-geätzten PCC-Probe;
D1 - Acrylat; w/z = 0,50; k/z = 0,10

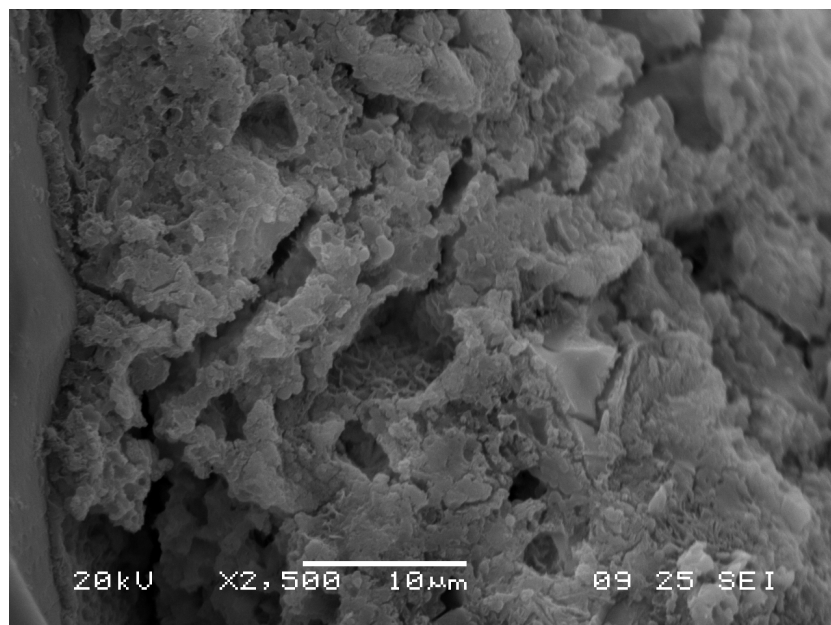


Bild 14: REM-Aufnahme des Gefüges einer HNO₃-geätzten PCC-Probe;
D2 – Vinylacetat; w/z = 0,50; k/z = 0,10

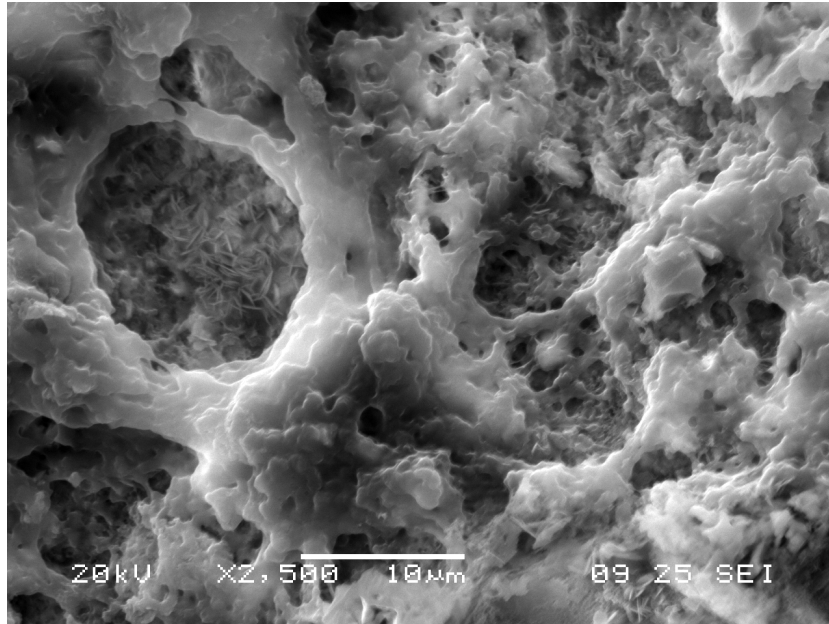


Bild 15: REM-Aufnahme des Gefüges einer HNO₃-geätzten PCC-Probe;
D3 – Styrolacrylat; w/z = 0,50; k/z = 0,10

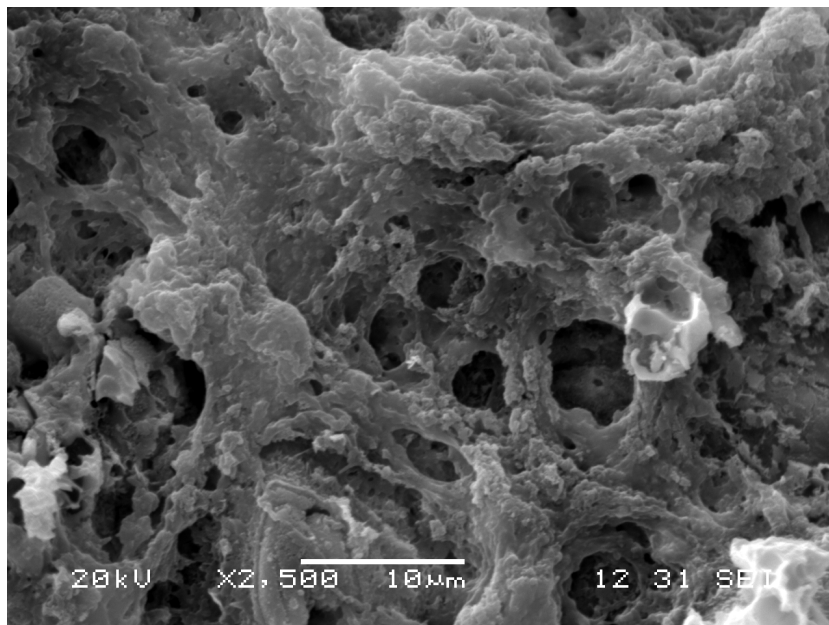


Bild 16: REM-Aufnahme des Gefüges einer HNO₃-geätzten PCC-Probe;
D4 – Acrylat; w/z = 0,50; k/z = 0,10

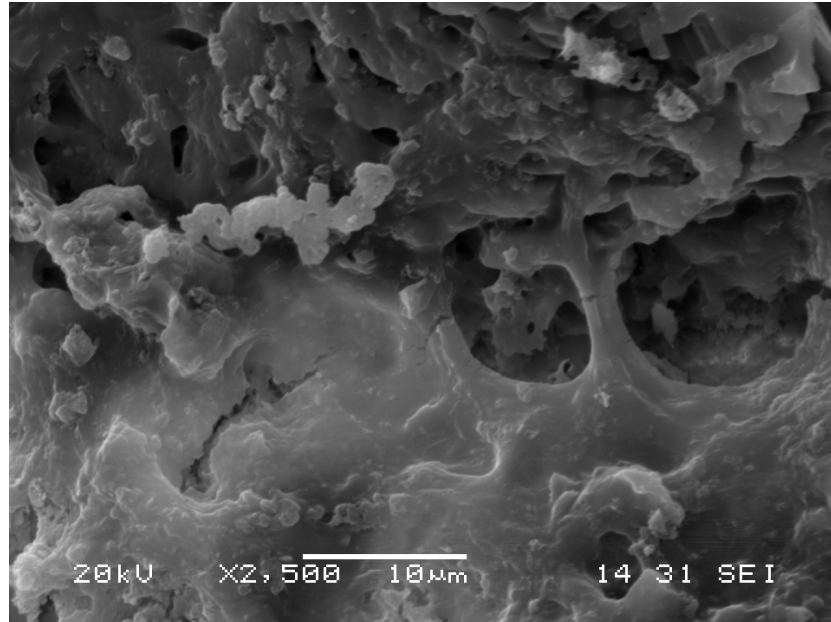


Bild 17: REM-Aufnahme des Gefüges einer HNO₃-geätzten PCC-Probe;
D5 – Vinylacetat; w/z = 0,50; k/z = 0,10

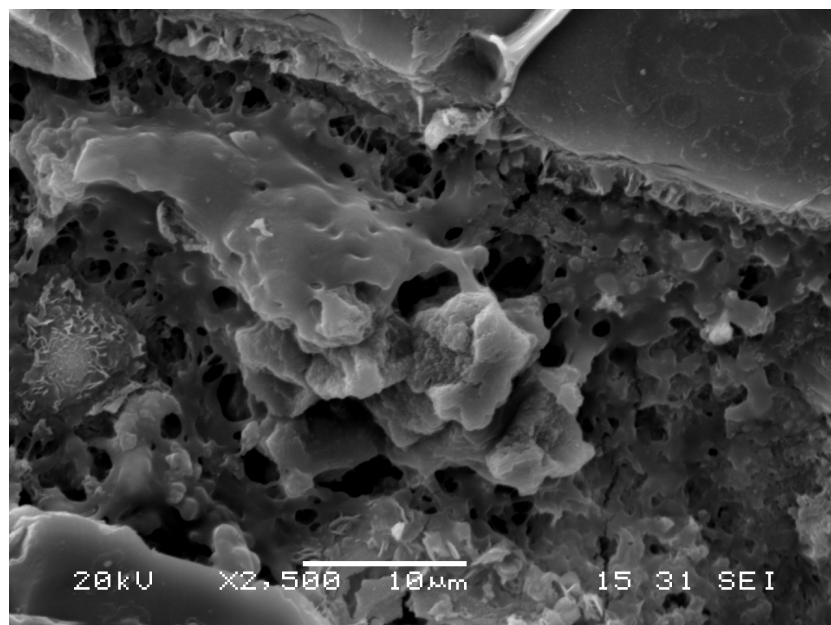


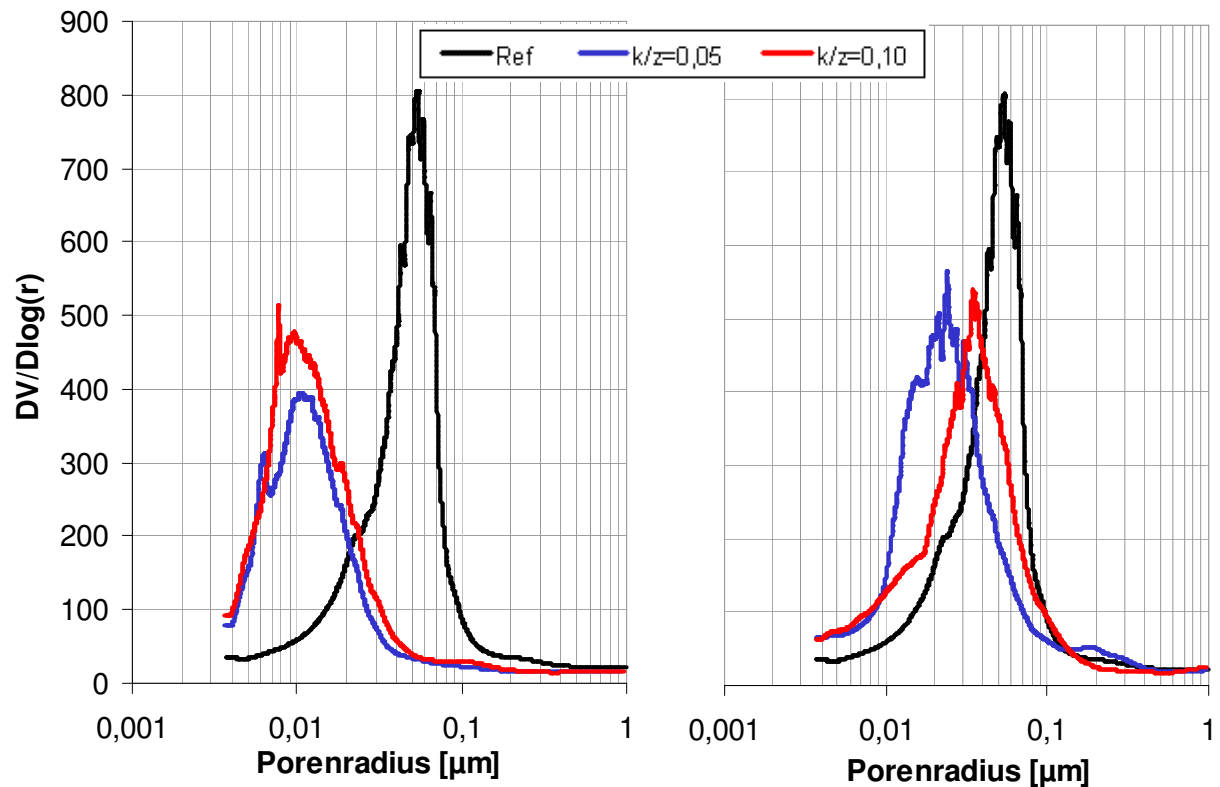
Bild 18: REM-Aufnahme des Gefüges einer HNO₃-geätzten PCC-Probe;
D6 – Styrolbutadien; w/z = 0,50; k/z = 0,10

Die Gesamtstruktur der Mörtel wurde mittelbar über die Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Die prozentualen Gesamtporenvolumina sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Eine Korrelation zwischen den prozentualen Gesamtporenvolumina und der jeweiligen Polymerbasis der zur Modifizierung verwendeten Dispersion ist nicht festzustellen.

Tabelle 2: Mittels Hg-Druckporosimetrie ermittelte Gesamtporenvolumen [%]
der CC und PCC im Alter von 91 Tagen

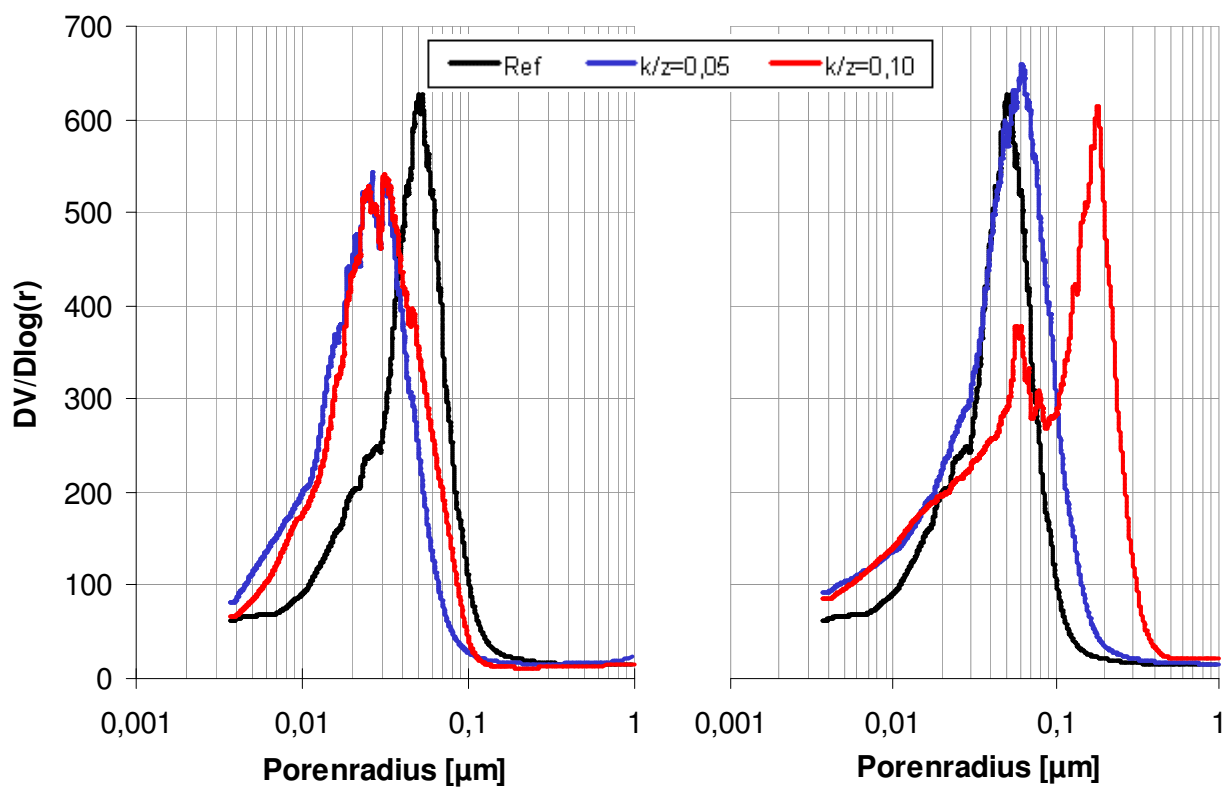
	Gesamtporenvolumen [%]				
w/z	0,40		0,50		0,60
k/z	0,05	0,10	0,05	0,10	0,05
D1 - Acrylat	8,2	9,3	11,3	11,3	16,2
D2 – Vinylacetat	10,4	10,5	12,7	14,2	16,7
D3 – Styrolacrylat	11,3	10,6	12,0	13,5	16,0
D4 - Acrylat	13,1	9,9	13,6	12,9	14,0
D5 - Vinylacetat	9,7	11,0	12,4	14,1	15,3
D6 – Styrolbutadien	11,7	9,6	12,7	12,4	14,0
Referenz	10,8		10,3		14,3

Im Gegensatz dazu lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Polymerbasis der zur Modifizierung verwendeten Dispersion und der Veränderungen der Porenradienverteilung erkennen. Diese sind in den Bildern 19 a bis d für zwei Mörtel jeweils mit $w/z = 0,40$ (a und b) und $w/z = 0,50$ (c und d) dargestellt. Der Übersicht halber bleiben Porenradien $> 1 \mu\text{m}$ bei der Darstellung unberücksichtigt, da sich in diesem Bereich für die ausgewählten Proben keine relevanten Änderungen durch die Polymermodifizierung ergeben.



(a) D1-Acrylat, w/z = 0,40

(b) D2-Vinylacetat, w/z = 0,40



(c) D1-Acrylat, w/z = 0,50

(d) D2-Vinylacetat, w/z = 0,50

Bild 19: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung

Beim Vergleich der Porenradienverteilungen zeigen sich in Bezug auf den Einfluss des k/z -Wertes deutliche Unterschiede zwischen den Acrylat-, Styrolacrylat und Styrolbutadien-PCC einerseits und den Vinylacetat-PCC andererseits.

Die erstgenannte Gruppe wird hier durch die Acrylat (D1)-PCC (Bild 19 a und c) vertreten und weist unabhängig vom w/z - und k/z -Wert im Vergleich zur kunststofffreien Referenz eine Verschiebung der Porenradienverteilung in den Bereich kleinerer Poren auf.

Eine Verringerung des w/z -Wertes führt bei den Referenzmörteln in erster Linie zu einem niedrigeren Gesamtporenvolumen, die Porenradienverteilung wird nur marginal beeinflusst. Der Einfluss des gleichen Kunststoffvolumens bezogen auf den Zementgehalt fällt bei weniger Poren folglich mehr ins Gewicht, so dass die Verschiebung der Porenradienverteilung zu kleineren Radien, hervorgerufen durch die Modifizierung mit Acrylat-, Styrolacrylat- oder Styrolbutadien-Polymeren noch ausgeprägter ist, wie aus dem Vergleich der Teilbilder 19 a und c ersichtlich ist.

Im angeführten Beispiel der Acrylat (D1)-PCC hat der Kunststoffgehalt kaum Einfluss, bei anderen Vertretern dieser Gruppe verstärkt ein höherer Kunststoffgehalt den beschriebenen Effekt der Porenradienverkleinerung.

Im Gegensatz dazu wirkt sich eine Verdopplung des Kunststoffgehaltes bei den Vinylacetat-PCC gegenläufig zum Effekt der Modifizierung mit $k/z = 0,05$ aus. Während mit dem geringeren Kunststoffgehalt noch eine Porenradienverkleinerung ($w/z = 0,40$) oder zumindest eine nahezu identische Porenradienverteilung mit der Referenz ($w/z = 0,50$) erreicht wird, entstehen bei einem k/z -Wert von 0,10 signifikant mehr größere Poren. Im angeführten Beispiel bildet sich bei $w/z = 0,50$ (Bild 19 d) in der Porenradienverteilung ein zweites Maximum aus.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es die bisher dargestellte Porosität das mittels Hg-Druckporosimetrie gemessene Porenvolumen wiedergibt. Dabei handelt es sich um das für Phasenneubildungen und die innerhalb des Zementsteins stattfindende Lösungsweiterleitung maßgebende Porenvolumen. Hinsichtlich der Lösungsaufnahme spielt der von außen frei zugängliche Kapillarporenraum eine vorrangige Rolle, auf den sich nach [35] aus den Masseänderungen der Mörtel während des ersten Quellens bis zum Erreichen des Gleichgewichtes schließen lässt.

Bild 20 stellt die prozentuale Masseänderung über die ersten 80 Tage der Auslagerung in deionisiertem Wasser am Beispiel der CC mit $w/z = 0,50$ und der PCC mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$ dar.

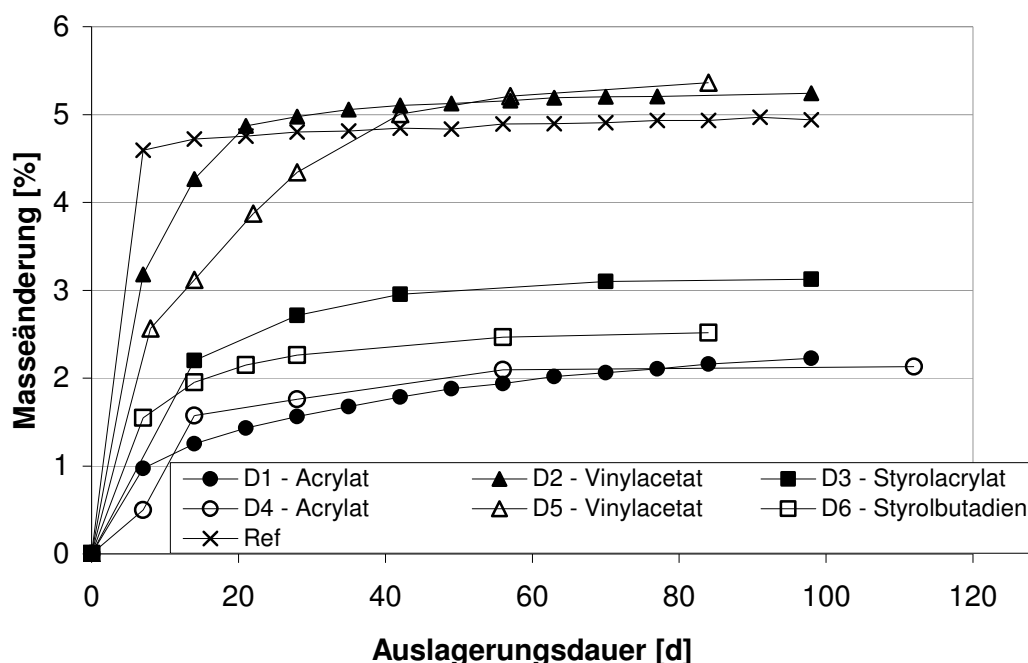


Bild 20: Masseänderung der CC und PCC über die Dauer der Auslagerung in deionisiertem Wasser, $w/z = 0,50$, bei den PCC $k/z = 0,10$

Wie zu erwarten korrelieren die Porenradienverteilung und der frei zugängliche Kapillarporenraum. Zwar wird letztgenannter von der angewandten Messmethodik der Hg-Druckporosimetrie nicht vollständig erfasst, jedoch wirkt sich eine Verschiebung der Porenradienverteilung üblicherweise gleichsinnig auf diesen aus.

Erneut kristallisiert sich der Unterschied zwischen den vinylacetatbasierten PCC einerseits, deren prozentuale Masseänderung nahezu genauso groß wie die der nicht modifizierten Referenz ist, und den acrylat-, styrolacrylat- und styrolbutadienbasierten PCC andererseits heraus, deren prozentuale Masseänderung bis zum ersten Gleichgewichtszustand im Mittel nur rund halb so groß ist. Die PCC mit geringerem k/z -Wert liegen alle eher im Mittelfeld und relativieren die Aussage somit. Kleinere w/z -Werte bedingen je CC bzw. PCC einen geringeren Anteil an von außen frei zugänglichem Kapillarporenraum.

Auch die Druckfestigkeiten weisen die erläuterten Differenzierungen auf. Zwar zeigen alle Mischungen den für PCC typischen Druckfestigkeitsverlust gegenüber der

Referenz; ihnen ist die Abnahme der Druckfestigkeit mit steigendem w/z-Wert sowie bei gleichem w/z-Wert mit steigendem k/z-Wert gemeinsam. Jedoch überwiegt bei den Vinylacetat-PCC, hier am Beispiel der D2-PCC in Bild 21 dargestellt, der Einfluss des k/z-Wertes den des w/z-Wertes. So ist der durch eine Verdopplung des Kunststoffgehaltes bei gleichbleibendem w/z-Wert bewirkte Abfall der Druckfestigkeit bei den Vinylacetat-PCC signifikant größer als der mit einer Zunahme des w/z-Wertes von 0,40 auf 0,50 verbundene Abfall.

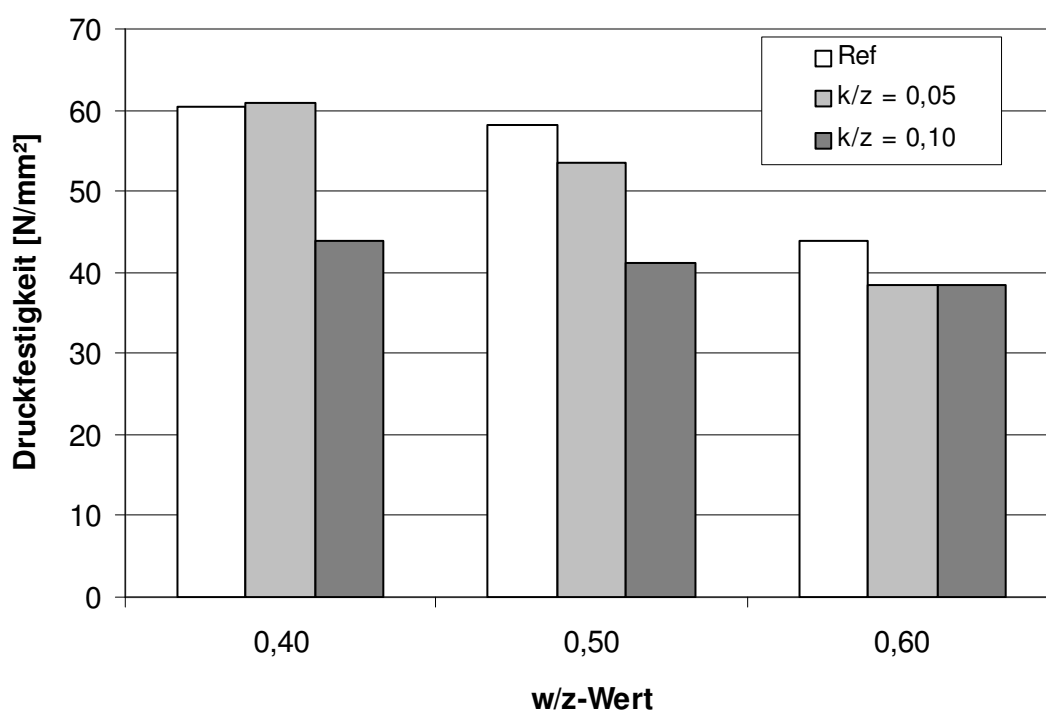


Bild 21: Druckfestigkeit der D2-Vinylacetat-PCC über w/z- und k/z-Wert im Alter von 28 Tagen

Bild 22 verdeutlicht im Gegensatz dazu am Beispiel der D1-Acrylat-PCC die Dominanz des Einflusses vom w/z-Wert über den des k/z-Werts bei Einsatz der übrigen untersuchten Dispersionen.

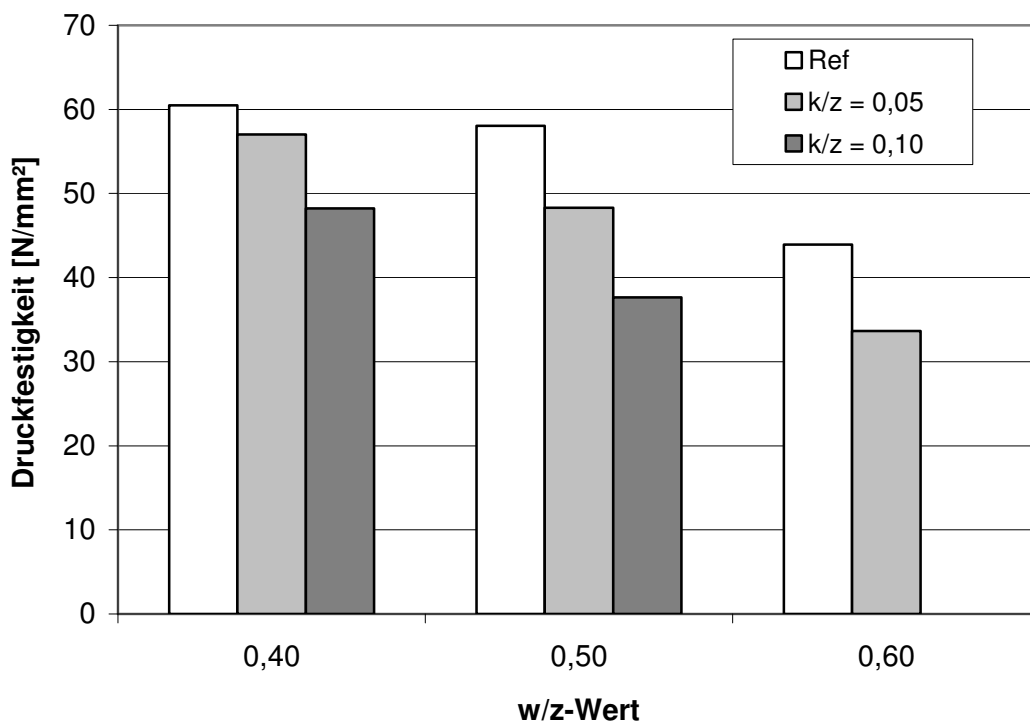


Bild 22: Druckfestigkeit der D1-Acrylat-PCC über w/z- und k/z-Wert
im Alter von 28 Tagen

Bild 23 gibt die Biegezugfestigkeiten der Mörtel mit $w/z = 0,50$ wieder. Tendenziell ist der bei einer Modifizierung mit einem Vinylacetat-Copolymer auftretende größere Einfluss des k/z -Wertes auf die Festbetoneigenschaften der jeweiligen PCC auch bei den Biegezugfestigkeiten zu erkennen. Nahezu alle Mischungen weisen die bei einer Polymermodifizierung erwartete Biegezugfestigkeitssteigerung auf, welche sich mit zunehmendem k/z -Wert intensiviert. Dieser Anstieg bei vermehrter Kunststoffzugabe fällt allerdings bei den Vinylacetat-PCC deutlich stärker aus als bei den übrigen PCC.

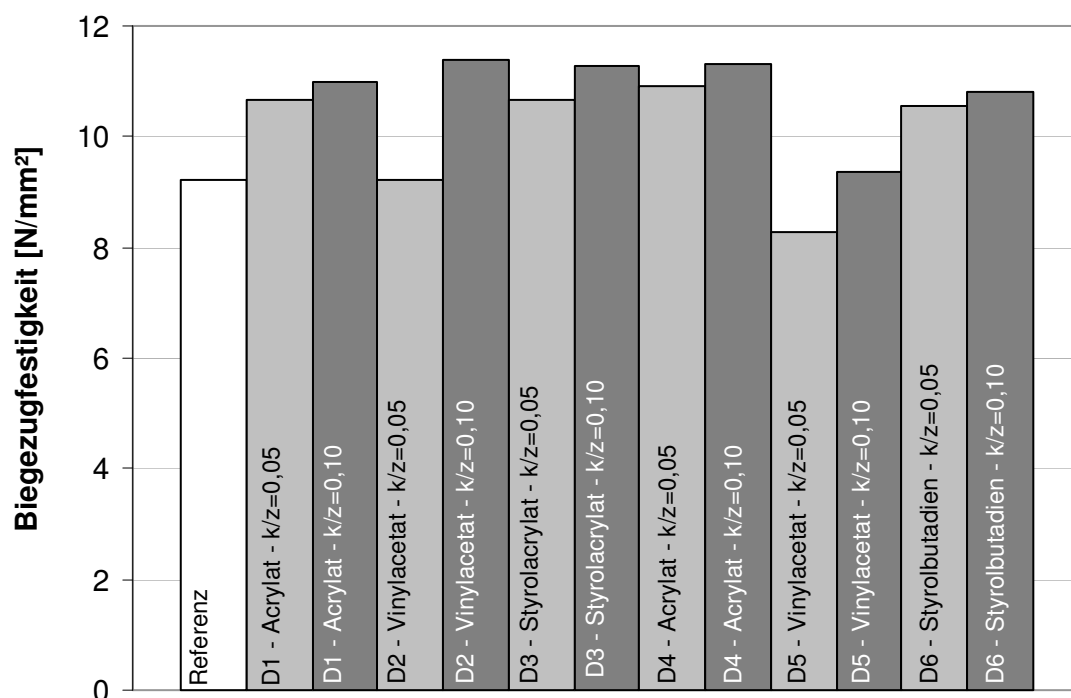


Bild 23: Biegezugfestigkeit der CC und PCC im Alter von 28 Tagen, w/z = 0,50

Zusammenfassend nehmen die Vinylacetat-PCC stets eine Sonderstellung ein und sind getrennt von den anderen PCC zu betrachten. Ein darüber hinaus gehender allgemeingültiger Zusammenhang zwischen Polymerart und den durch die Polymermodifizierung geänderten Festbetoneigenschaften der PCC ist aus den Messdaten nicht ableitbar.

4.3 Beständigkeit der Polymerfilme in Natriumsulfatlösung

Zur Bewertung der am Gesamtkomplex PCC während der Sulfatauslagerung erhaltenen experimentellen Daten wurden auch die Benetzbarkeit und das Quellverhalten der aus den Polymerdispersionen gewonnenen freien Polymerfilme unter Sulfatauslagerung untersucht.

Differierende Prüfflüssigkeiten bedingen bei gleichem Polymerfilm keine signifikanten Unterschiede der Benetzbarkeit. Die Bilder 24 a bis c bestätigen am Beispiel der Wasser-Benetzung tendenziell die herstellerseitige Einordnung der Dispersionen hinsichtlich ihrer Hydrophilie/Hydrophobie, allerdings sind keine wesentlichen Abweichungen zwischen den rein acrylatbasierten Dispersionen und den

Styrolacrylaten zu finden. Auf der Oberfläche aller drei Dispersionen bildet sich ein eher runder Tropfen aus – im Bild 24a durch die Dispersion D3 verdeutlicht, während der Tropfen auf der Oberfläche der Vinylacetat-Copolymere ausgeprägt flacher ist (Bild 24c). Im Mittelfeld ist das Styrolbutadienpolymer (D6) einzuordnen, wie in Bild 24b wiedergegeben.

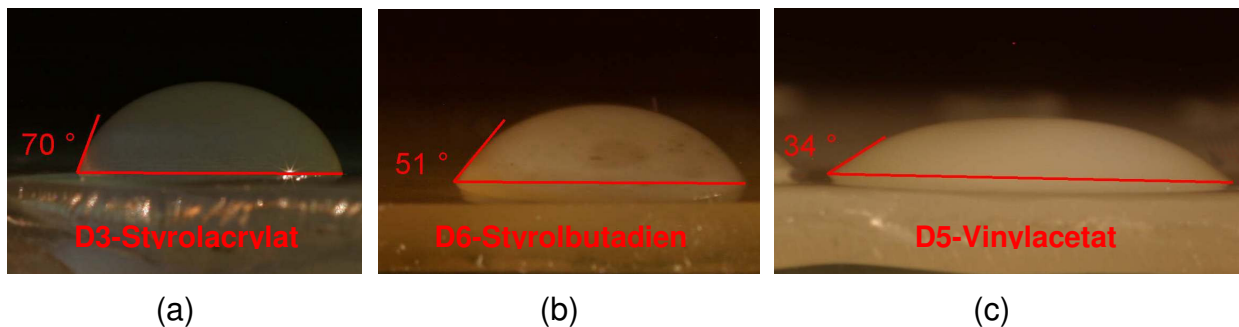


Bild 24: Wassertropfen auf der Oberfläche freier Dispersionsfilme

Ausweislich Bild 25 ist die anfängliche Wasseraufnahme unabhängig von der eingesetzten Dispersion - hier am Beispiel der Dispersionen D1 (Acrylat) und D2 (Vinylacetat) dargestellt - stets größer als die sulfathaltige Lösungsaufnahme, was sich angesichts der Ergebnisse zur Benetzbarkeit durch das im Vergleich zum Sulfat kleinere H_2O -Ion erklären lässt. Alle Dispersionsfilme streben einem Endzustand der prozentualen Masseänderung zu, der von den Dispersionen D2 (Vinylacetat) und D6 (Styrolbutadien) sehr schnell erreicht wird, während die anderen Dispersionen mehrere Wochen benötigen, wie aus Bild 26 ersichtlich. Dabei verliert kein Dispersionsfilm den strukturellen Zusammenhalt.

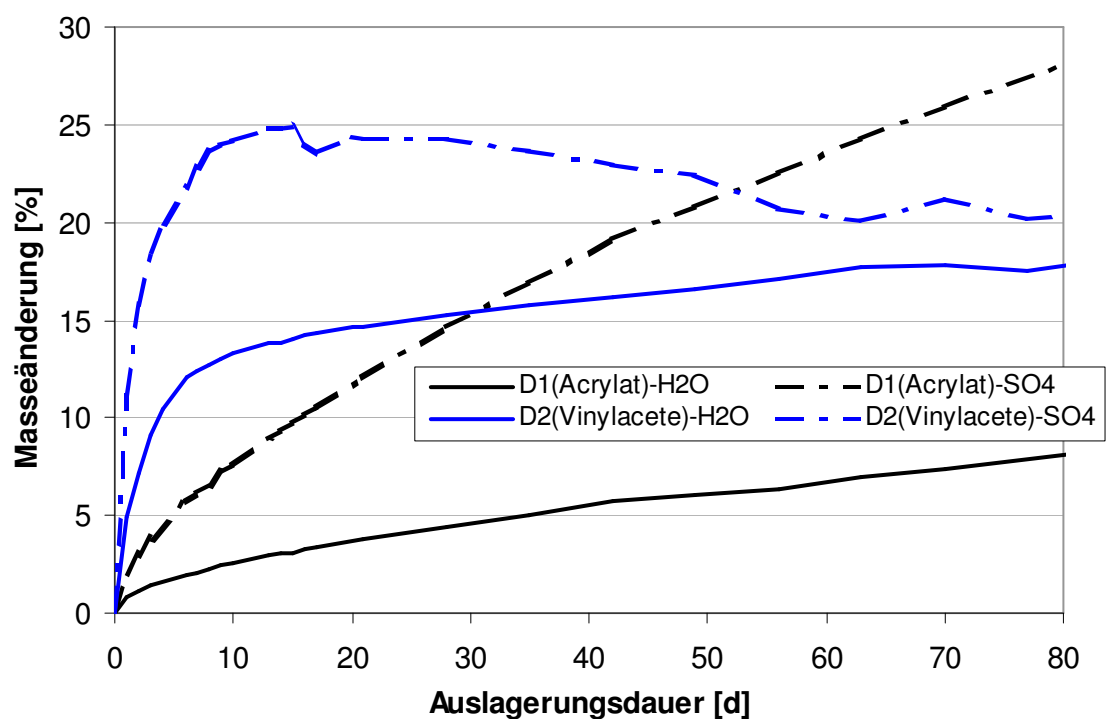


Bild 25: Masseänderung der Polymere D1 (Acrylat) und D2 (Vinylacetat) über die Dauer der Auslagerung in deion. Wasser und in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung

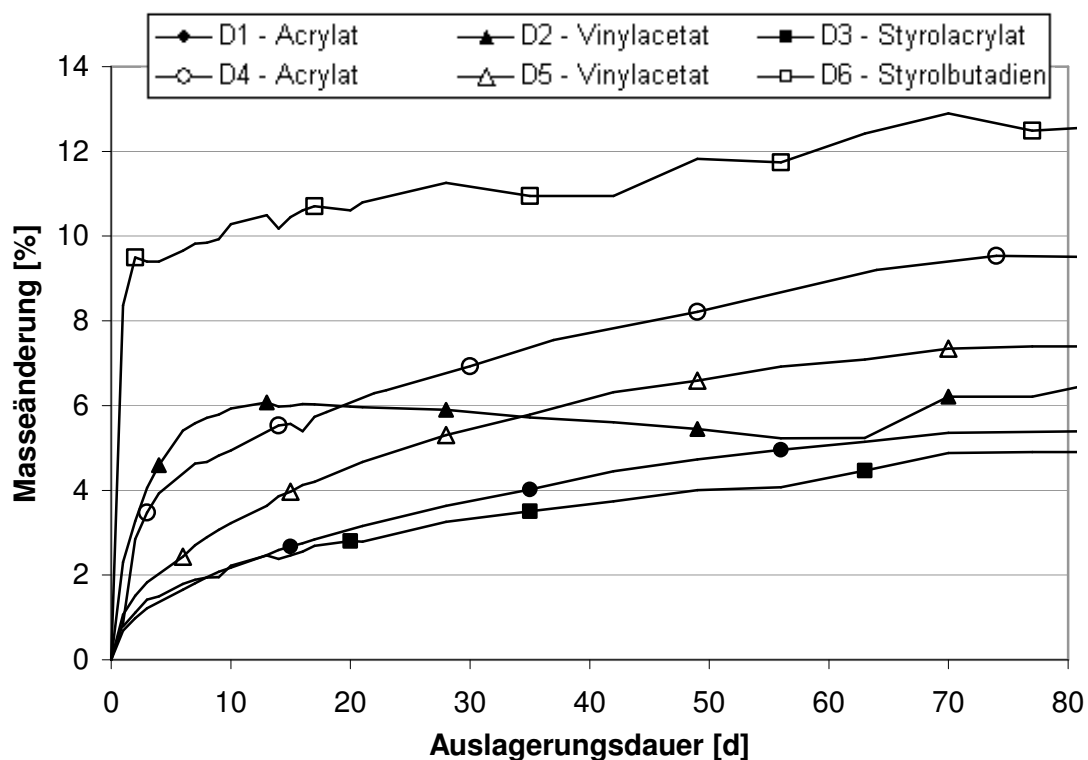


Bild 26: Masseänderung der Polymere über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung

Entsprechend der geringen Benetzbarkeit quellen das Styrolacrylat (D3) und das Acrylat (D1) am wenigsten, während entgegen der Erwartungen das Acrylat (D4) deutlich stärker quillt als die Vinylacetate (D2+D5). Das Styrolbutadien (D6) nimmt die Lösung nicht nur am schnellsten auf, sondern quillt auch signifikant stärker als die anderen Polymere. Die Benetzbarkeit – häufig auch durch den Begriff Hydrophilie/ Hydrophobie wiedergegeben – ist folglich getrennt von der Quellfähigkeit zu betrachten.

Darüber hinaus liefern die Quellversuche aber keine Aussage zu einer dadurch hervorgerufenen chemischen oder physikalischen Veränderung der Polymere. Wie seitens Dimmig [84] festgestellt, konnten auch hier mittels Infrarotspektroskopie an Polymerfilmen, welche in deionisiertem Wasser und 5%-iger Na₂SO₄-Lösung gelagert wurden, chemische Veränderungen ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3: Zugfestigkeit der aus den Dispersionen hergestellten Polymerfilme nach 14-tägiger Lagerung unter verschiedenen Bedingungen

D-Nr.	Polymer	Klimalag. [N/mm ²]	deionisiertes H ₂ O		SO ₄ ²⁻	
			[N/mm ²]	[%]	[N/mm ²]	[%]
1	Acrylat	4,23	1,57	0,37	1,55	0,37
2	Vinylacetat	9,20	1,67	0,18	2,34	0,25
3	Styrolacrylat	7,15	1,59	0,22	3,18	0,44
4	Acrylat	5,39	1,17	0,22	2,71	0,50
5	Vinylacetat	1,39	0,58	0,42	0,52	0,37
6	Styrolbutadien	2,49	1,92	0,77	1,98	0,80

Tabelle 4: Zu Tabelle 3 zugehörige Dehnung bei Höchstzugkraft

D-Nr.	Polymer	Klimalag. [%]	deionisiertes H ₂ O	SO ₄ ²⁻
			[%]	[%]
1	Acrylat	603	640	655
2	Vinylacetat	425	717	787
3	Styrolacrylat	590	556	600
4	Acrylat	698	567	595
5	Vinylacetat	1110	1905	1932
6	Styrolbutadien	794	784	808

Bei gleicher Einlagerungsdauer ist der Festigkeitsverlust der Polymere in Wasser zumeist gleich groß, nur vereinzelt markant größer als in Sulfatlösung. Offenkundig weiten die deutlich größeren SO_4^{2-} -Ionen die Polymerketten auch bei geringerer prozentualer Massezunahme des Polymeren durch die Lagerung in Sulfatlösung in etwa ebenso wie die in größerer Anzahl aufgenommenen kleineren H_2O -Moleküle des deionisierten Wassers. Die mit der jeweiligen Lösungsaufnahme verbundene erhöhte Kettenbeweglichkeit des Polymers resultiert dann in einer ungefähr gleich großen Zugfestigkeitsverringernug. Das hydroplastifizierende Verhalten der Vinylacetate, d.h. die überdurchschnittliche Kettenbeweglichkeit unter Wasser, lässt sich an den dargestellten Festigkeiten nur in Ansätzen ablesen, ist aber eindeutig aus den Dehnungen bei Höchstkraft zu erkennen. Diese Dehnungen verdoppeln sich unter Lösungsaufnahme, so dass davon auszugehen ist, dass im Falle einer Durchfeuchtung des PCC die Rissstopperfunktion des Polymers außer Kraft gesetzt wird.

Weder die Restfestigkeit noch die Ausgangsfestigkeit bei Raumtemperatur lassen dabei ein Schema im Hinblick auf Polymerart oder die bisher zusammengestellten Daten erkennen, so dass Zugfestigkeit des Polymeren und der zugehörige Zugfestigkeitsverlust unter Sulfatexposition zwar zusammen betrachtet werden sollten, jedoch getrennt von der Polymerart in die spätere Wichtung der Eigenschaftsänderungen eingehen werden.

4.4 Dehnungsverlauf sowie makroskopische Rissentstehung und -wachstum

Zur Beurteilung des Schädigungsverlaufs wurden periodisch die Längenänderungen der Probekörper der ersten Charge aufgenommen und die Rissentstehung sowie deren Wachstum visuell kontrolliert und fotografisch dokumentiert.

Bild 27 stellt den sowohl für rein zementgebundene als auch für polymermodifizierte Mörtel und Zementsteine typischen Verlauf der Dehnung über die Auslagerungsdauer zum einen in Sulfatlösung inklusive des zugehörigen makroskopischen Risswachstums, zum anderen in deionisiertem Wasser – in diesem Fall trat keine Rissbildung ein – am Beispiel einer Probe des Referenzmörtels mit einem w/z-Wert von 0,60 dar.

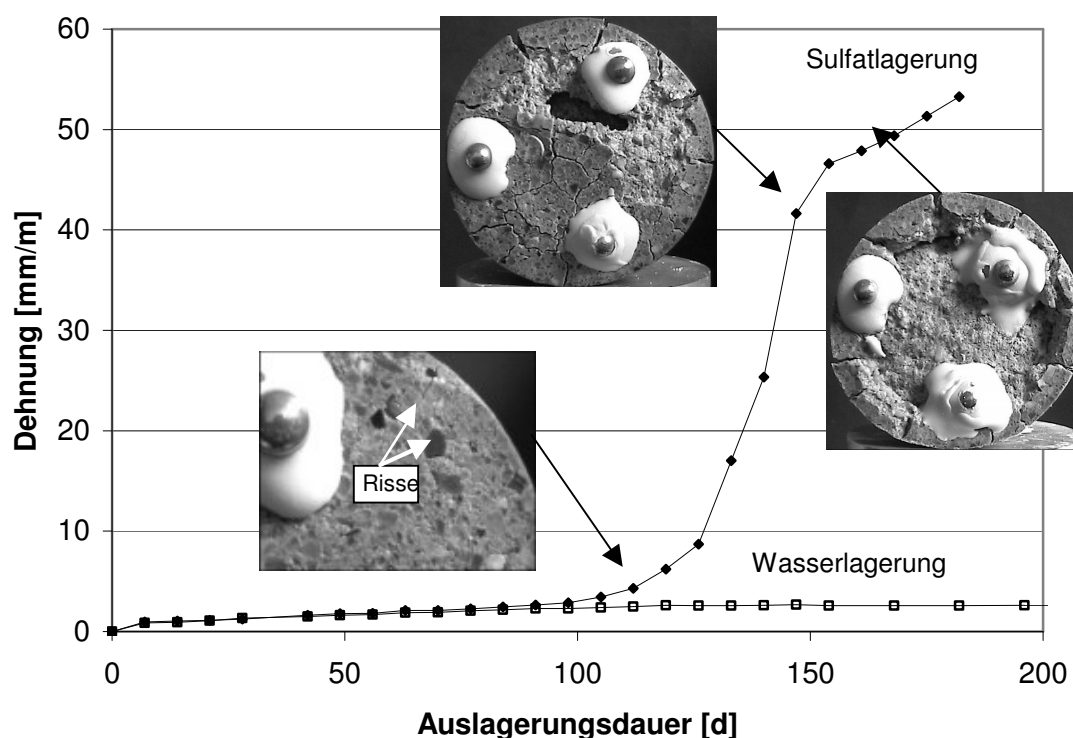


Bild 27: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung und in deion. Wasser; w/z = 0,60; inkl. Bilddokumentation; Risse gekennzeichnet

Dabei lässt sich der zeitliche Verlauf der Dehnung in vier wesentliche Abschnitte einteilen: Zu Beginn der Auslagerung quellen die Proben bis zum Gleichgewicht zwischen Flüssigkeitsaufnahme auf der Unterseite und Verdunstung an der Probenoberseite. Dies gilt sowohl für sulfat- als auch für wassergelagerte Proben jeweils gleicher Zusammensetzung ohne signifikante Unterschiede zwischen den Prüflösungen. Dem folgt bei den wassergelagerten Proben kein weiterer Dehnanstieg, bei den sulfatgelagerten hingegen ein Zeitfenster zunächst sehr geringen Dehnungszuwachses, dem sich der forcierte Dehnanstieg anschließt. Der Beginn letztgenannter Phase liegt jeweils bei ca. 5 mm/m Dehnung und korreliert mit der ersten makroskopischen Rissbildung, was den Schluss zulässt, dass die Längenänderung der Prüfkörper nach Abschluss des ersten Quellens auf Phasen-neubildungen zurückzuführen ist. Die Prozesse „Phasen-neubildung“ und „Rissbildung“ bedingen und beschleunigen sich gegenseitig und resultieren in der Zerstörung der untersten Schicht. Dies zieht wiederum eine verlangsamte Dehnung des verbleibenden, bis dahin noch nicht makroskopisch gerissenen Probekörpers nach sich und ist der nächsten Schicht der Probe zuzuordnen.

Bild 28 stellt exemplarisch für drei verschiedene Mischungsvarianten die Dehnverläufe der fünf Probekörper einer Charge sowie den Mittelwert aus diesen dar.

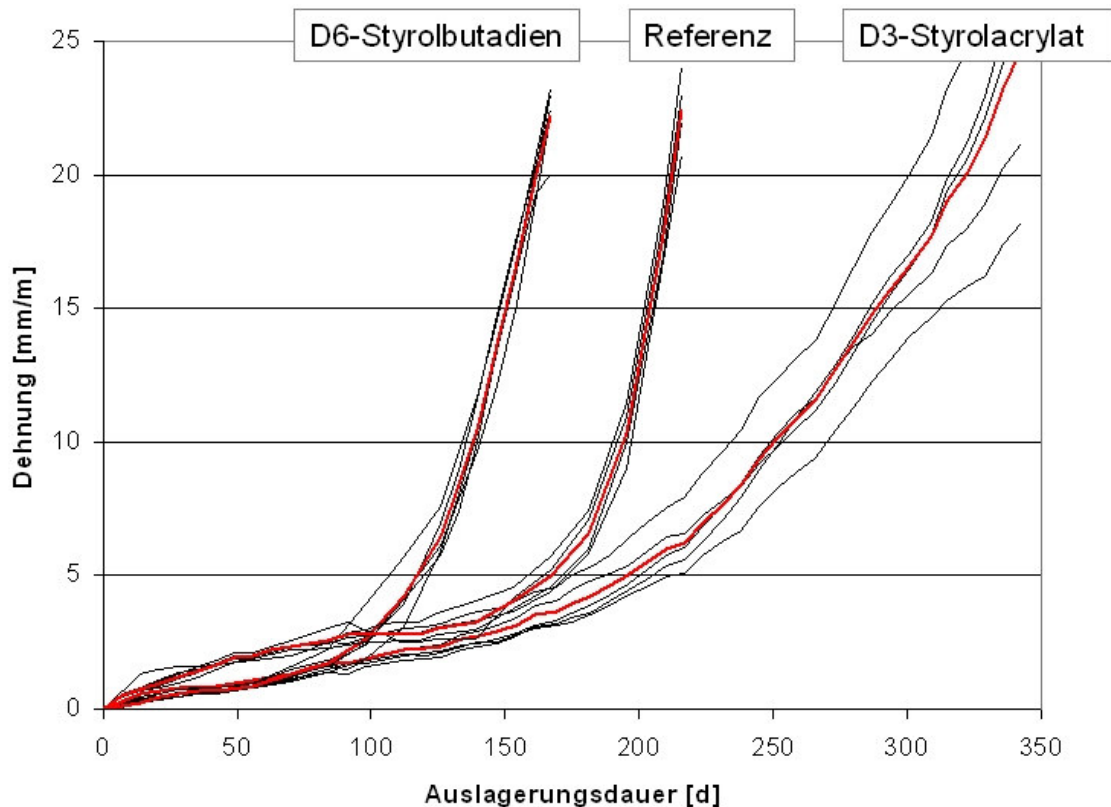


Bild 28: Dehnung der Einzelproben (schwarz) sowie des Mittelwertes (rot) über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; $w/z = 0,50$; $k/z = 0,10$

Aufgrund der geringen Streuung der einzelnen Proben wird im Folgenden zur Wahrung der Übersicht der zeitliche Verlauf der Dehnung nur noch als Mittelwert von jeweils fünf Proben dargestellt und auf maximal 25 mm/m Dehnung begrenzt. Endet die Darstellung bereits vor Erreichen der 25 mm/m Dehnung, so war eine weitere Dehnungsmessung aufgrund zu schneller Treibeffekte einzelner Proben nicht mehr sinnvoll möglich.

Bild 29 stellt den Einfluss des w/z-Wertes und der Zementart auf den Dehnverlauf rein zementgebundener Mörtel über die Auslagerungsdauer dar.

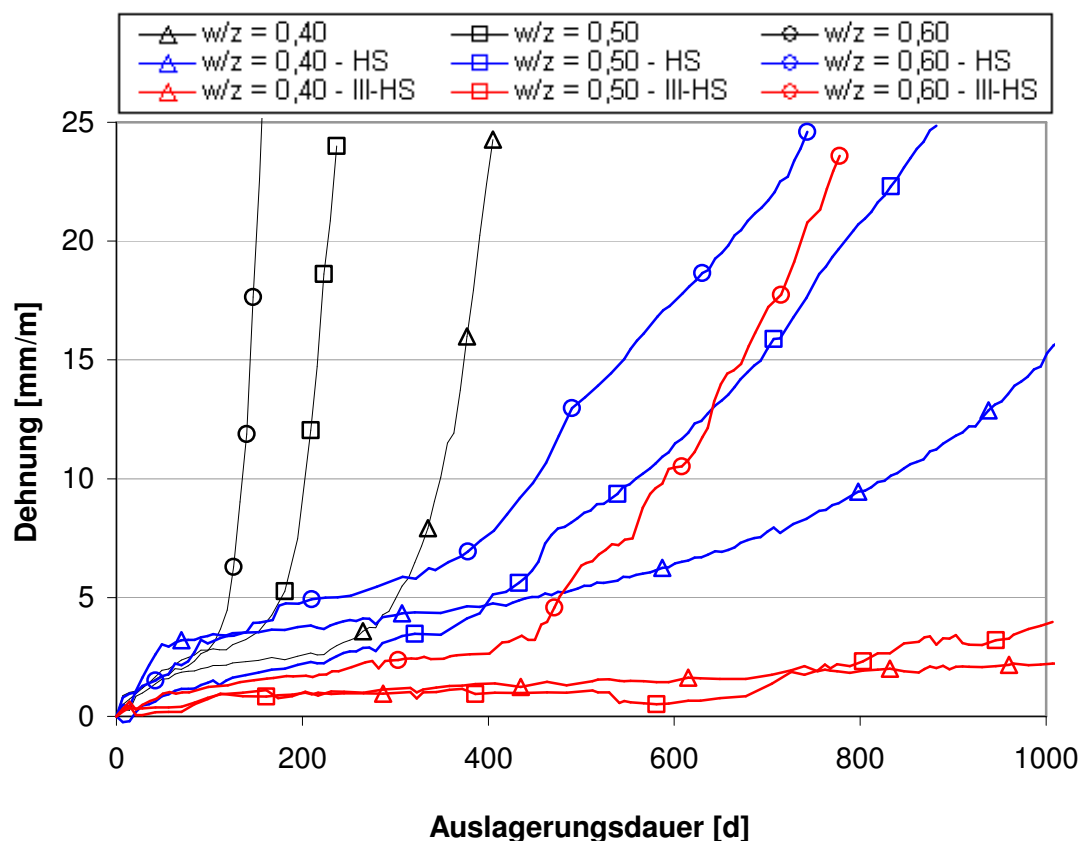


Bild 29: Dehnung der Referenzprobekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung

Unabhängig von der Zementart ist bei allen Mischungen ein forciert Dehnanstieg zu verzeichnen, welcher die schichtweise Zerstörung der Proben dokumentiert. Proben gleicher Zementart aber unterschiedlicher w/z-Werte weisen jeweils eine ähnliche Steigung des Steilastes der Kurve auf. Kleinere w/z-Werte führen dabei zu einem späteren Beginn der beschleunigten Dehnung. Die Zementart hingegen bedingt bei konstantem w/z-Wert unterschiedliche Steigungen des Steilastes. Die Dehngeschwindigkeit im forcierten Dehnanstieg ist bei CEM III-HS- und CEM I-Proben deutlich höher als bei CEM I-HS-Proben.

Bild 30 visualisiert den Einfluss der verschiedenen Polymerdispersionen auf den zeitlichen Verlauf der Dehnung am Beispiel der Proben mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$ im Vergleich zur CEM I-Referenz.

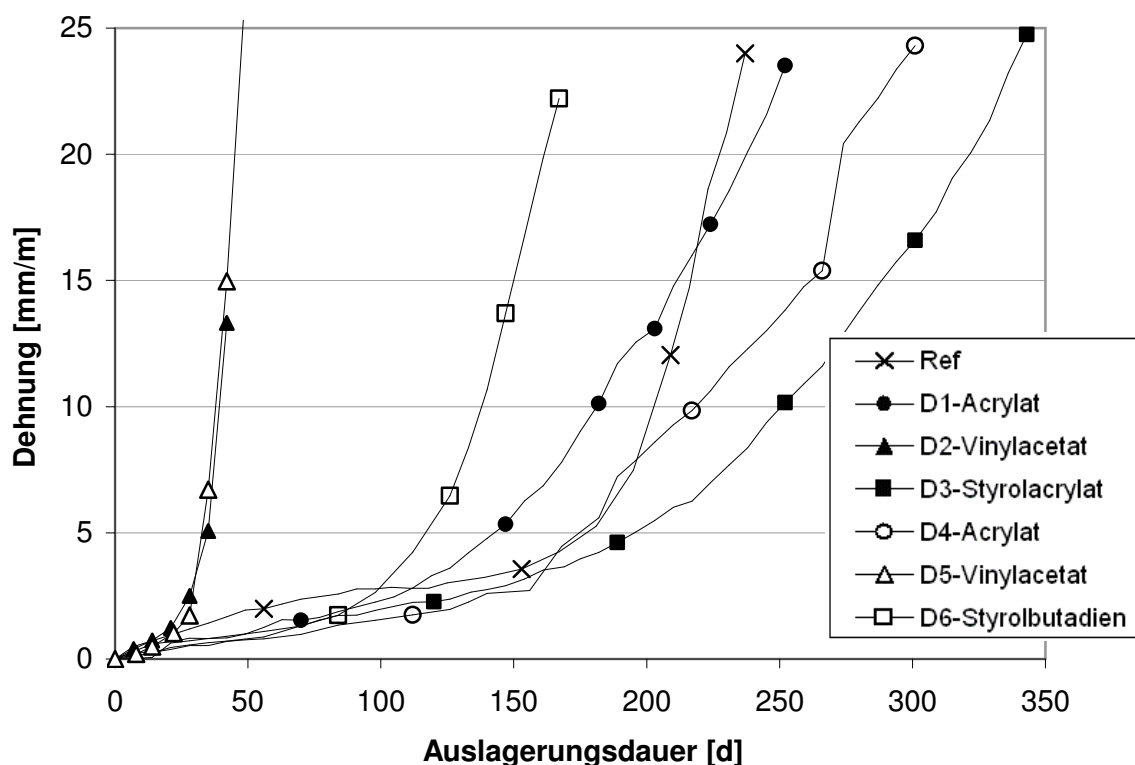


Bild 30: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Keine der eingesetzten Dispersionen verschiebt den Beginn der makroskopischen Rissbildung auf einen wesentlich späteren Zeitpunkt. Vielmehr verschlechtert der Einsatz einiger Polymerdispersionen die Dauerhaftigkeit der PCC deutlich. Hinsichtlich des Dehnverlaufs kristallisieren sich drei Gruppen heraus. Die vinylacetatbasierten Dispersionen (D2 und D5) weisen nahezu von Beginn an den beschleunigten Dehnverlauf auf. Im Gegensatz dazu erfahren die mit der Styrolbutadiendispersion (D6) modifizierten Mörtel zwar den Zeitraum geringen Dehnanstiegs, die forcierte Dehnung setzt aber deutlich früher ein als bei der nicht modifizierten Referenz. Die Acrylat- und Styrolacrylat-Dispersionen hingegen bedingen im Vergleich zur Referenz in erster Linie eine etwas geringere Neigung des Steilastes ohne dessen Beginn signifikant zu verschieben. Die gruppierte

Reihenfolge hinsichtlich des Beginns der beschleunigten Dehnung läuft konform mit der Benetzbarkeit der Polymere durch die Prüflösungen. Unter Berücksichtigung der PCC mit geringerem Kunststoffgehalt rücken die forcierten Dehnanstiege der styrolbutadienbasierten und der vinylacetatbasierten PCC zeitlich dichter zusammen.

Bei allen PCC verschiebt sich mit steigendem w/z-Wert (0,60) der jeweilige Steilast zu kürzeren Auslagerungsdauern hin und die Kurven differierender Polymerbasis bewegen sich in einem engeren Zeitfenster. Eine Ausnahme bilden hierbei die mit dem Acrylat (D4) modifizierten PCC, deren forcierter Dehnanstieg deutlich herausgezögert wird. Hier scheint das größere Kapillarvolumen der positiven Wirkung des Kunststoffs mehr Raum zu geben. Allen PCC gemein wiederum ist die mit steigendem w/z-Wert größer werdende Steigung des Steilastes.

Die acrylat- und styrolbasierten Polymerdispersionen lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass bei deren Nutzung zur Modifizierung der Mörtel der Einfluss des w/z-Wertes den des k/z-Wertes auf den Beginn des forcierten Dehnanstiegs überwiegt, wie exemplarisch in Bild 31 dargestellt.

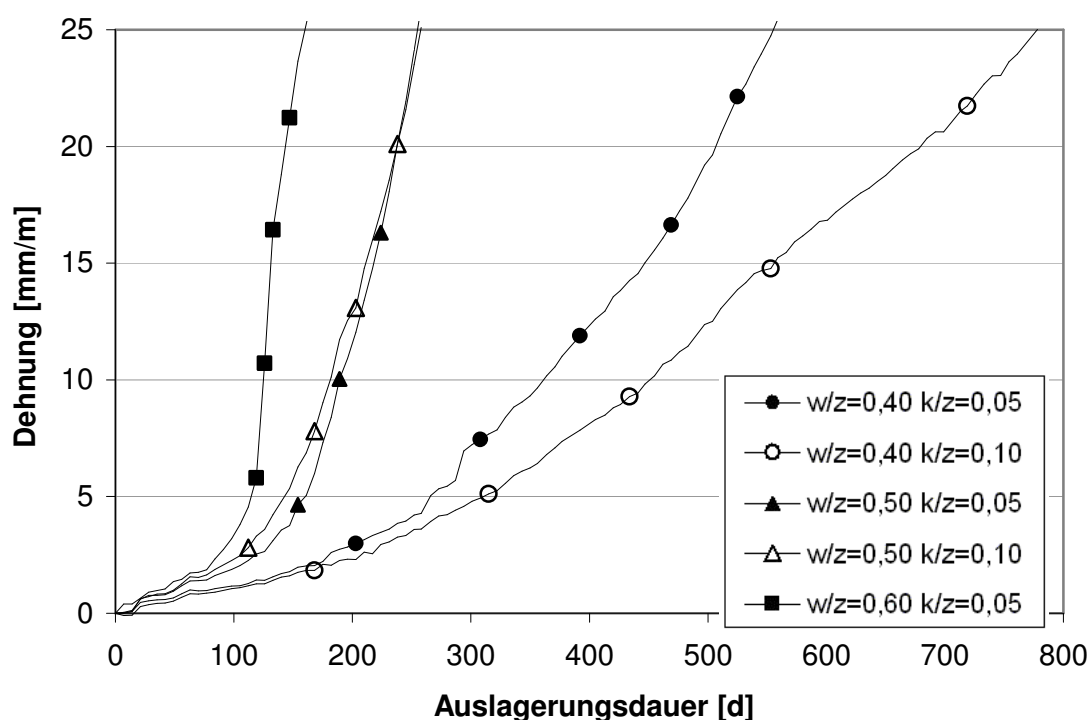


Bild 31: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D1 - Acrylat

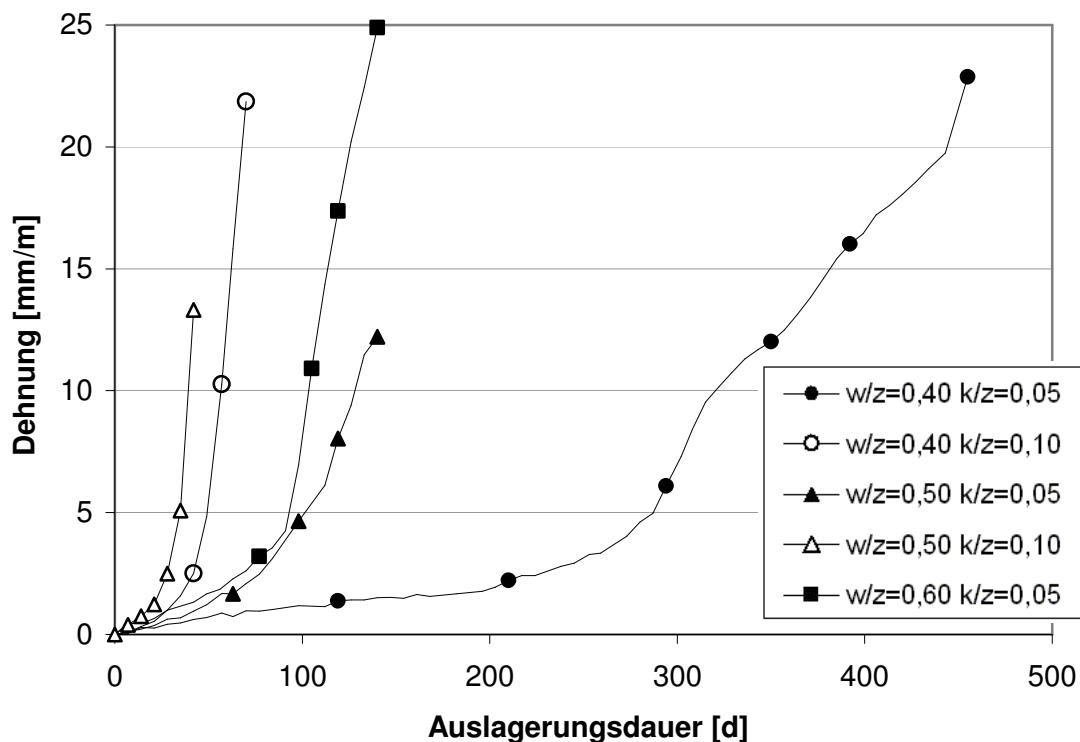


Bild 32: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D2 - Vinylacetat

Die Vinylacetat-Polymerdispersionen hingegen verlagern ausweislich Bild 32 den Einfluss zugunsten des k/z -Wertes. Es ist der unterschiedliche Zeitraum der dargestellten Auslagerung zu beachten. Die Verdopplung des Kunststoffgehaltes bei $w/z = 0,40$ verschlechtert die Sulfatbeständigkeit dieser Proben mehr als die Vergrößerung des w/z -Wertes von 0,40 auf 0,60.

Sasse und Rößler [4] empfehlen aufgrund ihrer sehr differierenden Ergebnisse die Prüfung der Sulfatbeständigkeit von PCC sowohl bei 5°C als auch bei 23°C. Häufig wird zudem die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Schnellprüfungen mit hoher Sulfatkonzentration auf wesentlich niedrigere praxisrelevante Konzentrationen in Frage gestellt.

Daher soll an dieser Stelle der Einfluss der genannten Faktoren an exemplarischen Vergleichen untersucht werden. Die nachfolgenden Bilder 32 und 33 stellen dazu den Dehnungsverlauf der PCC mit den auch für die Vergleiche der HS-Zemente ausgewählten Dispersionen D1 und D5 in 5%-iger Natriumsulfatlösung bei 23°C

einerseits und in 0,1%-iger Natriumsulfatlösung bei 8 °C andererseits jeweils im Vergleich mit der kunststofffreien Referenz dar.

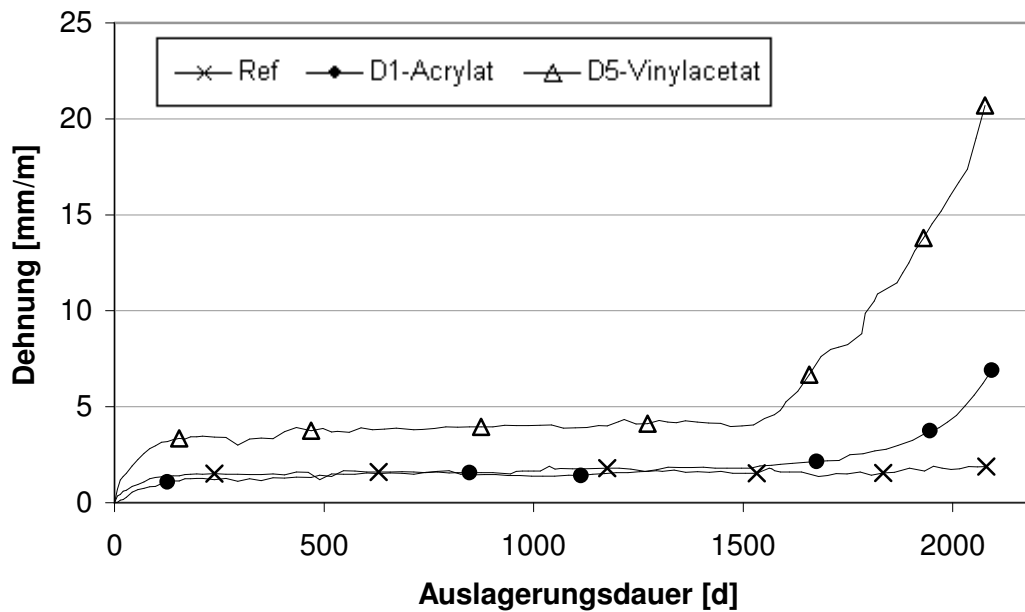


Bild 33: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na₂SO₄-Lösung bei 23 °C

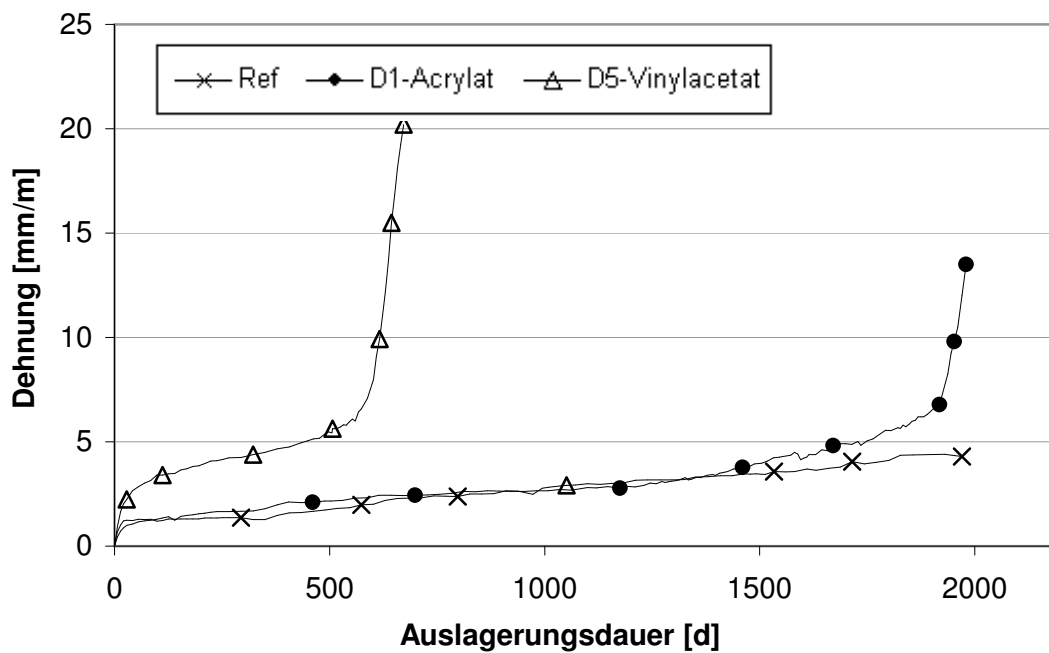


Bild 34: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 0,1%-iger Na₂SO₄-Lösung bei 8 °C

Der Vergleich der beiden Diagramme zeigt, dass die geringere Prüftemperatur auf die Verkürzung der Prüfung einen größeren Einfluss hat als die größere Konzentration der einwirkenden Sulfatlösung.

Besonders auffällig ist zudem die wesentlich größere Steigung des jeweiligen Steilastes bei Auslagerung der Proben in der geringer konzentrierten Lösung. Davon unabhängig haben jedoch weder die Prüftemperatur noch die Konzentration des Auslagerungsmediums Einfluss auf die zeitliche Reihenfolge der forcierten Dehnanstiege. Folglich ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse unter den gewählten verschärften Bedingungen auf praxisrelevante Bedingungen durchaus möglich.

Im Weiteren werden daher nur noch die Daten der „doppelt verschärften Prüfbedingungen“ in den Fokus der Betrachtungen gestellt. Es gilt nun durch Identifizierung und Quantifizierung der mutmaßlichen Schadmineralbildung sowie durch Erfassen der strukturellen Veränderungen der PCC über die Auslagerungsdauer die Beurteilungsgrundlage für ein Ranking bezüglich der Einflussparameter bei der Modifizierung eines Mörtels mit einer Polymerdispersion zu schaffen.

4.5 Bestimmung des Phasenbestandes an Schadmineralen

Die Bestimmung des Phasenbestandes erfolgte wie im Prüfprogramm beschrieben mittels Röntgendiffraktometrie. Bild 35 stellt exemplarisch den auf den Ausgangswert der nicht modifizierten Referenz normierten Ettringitgehalt über die Auslagerungsdauer dar. Dem werden zeitlich die fotografisch dokumentierten makroskopischen Schäden zugeordnet.

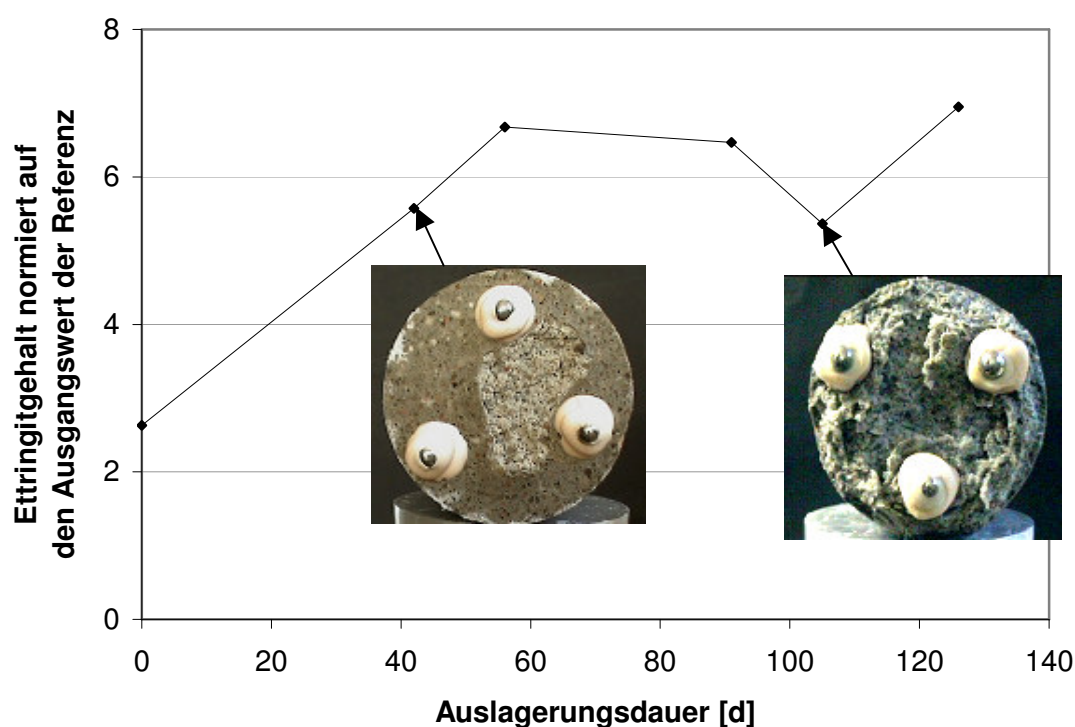


Bild 35: normierter Ettringitgehalt eines Probekörpers über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung inkl. Bilddokumentation; D2 – Vinylacetat, w/z = 0,50, k/z = 0,10

Zum Zeitpunkt des scheinbaren Ettringitabbaus – hier bei 105 Tagen – führten die bis dahin aufgetretenen Treibeffekte örtlich zu großem Substanzverlust an der Unterseite der Probe, wie anhand der Fotos dokumentiert ist. Analysierbar blieb von der Scheibe I nur der Rest, welcher offenkundig wenig von den Treiberscheinungen in Mitleidenschaft gezogen wurde, da sich dort punktuell nur wenig Ettringit gebildet hatte. Im weiteren Verlauf der Auslagerung – hier bei 126 Tagen – bildete sich auch in den verbleibenden Bereichen neuer Ettringit, wodurch der gemessene Gehalt wieder anstieg. Vergleichbar sind die Daten jedoch nur bis zum ersten Substanzverlust, weshalb die Darstellung der Ergebniskurven im Weiteren jeweils nur bis zu diesem Zeitpunkt erfolgt.

Beim Vergleich der Phasenneubildungen in den normal- und HS-zementgebundenen Referenzkörpern, Bild 36, kristallisieren sich als wesentliche Schadminerale für die Proben mit nicht sulfatbeständigem CEM I-Zement die Minerale der Ettringitgruppe heraus, während für den Dehnungsanstieg und die makroskopischen Schäden der CEM I-HS-Proben eher sich bildender Gips verantwortlich zu sein scheint.

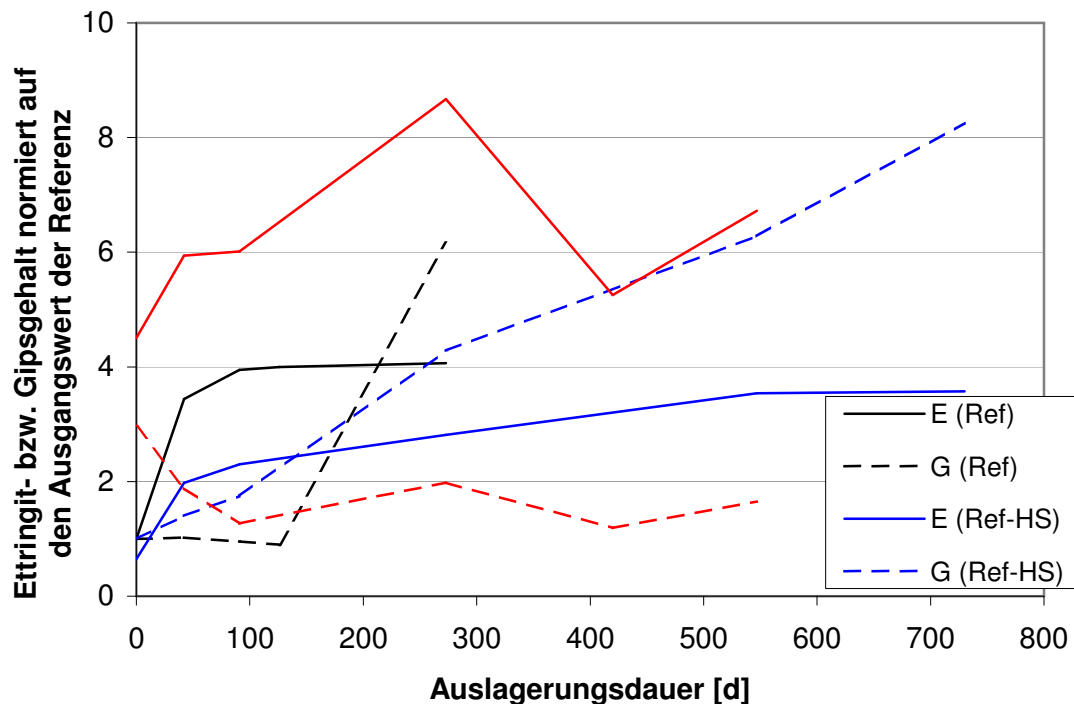


Bild 36: normierter Ettringit- (E) bzw. Gipsgehalt (G) der Referenzprobekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$

Die CEM-III-HS-Proben wiederum unterliegen eher der Ettringit- denn der Gipsneubildung. Sie weisen erwartungsgemäß bereits vor der Auslagerung deutlich mehr Ettringit auf als die CEM-I-Proben. Die unterschiedliche Dichtigkeit der einzelnen Proben einer Charge, deren Streuung bei den CEM-III-HS-Proben signifikant größer ist als bei den anderen Mischungen, resultiert bei dieser zerstörenden Prüfung trotz Mehrfachbestimmung in der großen Streubreite der Ergebnisse, so dass über die CEM-III-HS-Proben nur tendenzielle Aussagen möglich sind.

Auch für die im Folgenden betrachteten CEM I-basierten PCC scheint in erster Linie der Ettringitgehalt schadenswirksam zu sein.

Bild 37 verdeutlicht am Beispiel der Proben mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$ den Einfluss der Polymermodifizierung auf die Ettringitneubildung, die normiert auf den Ausgangswert der nicht modifizierten CEM I-Referenz dargestellt ist.

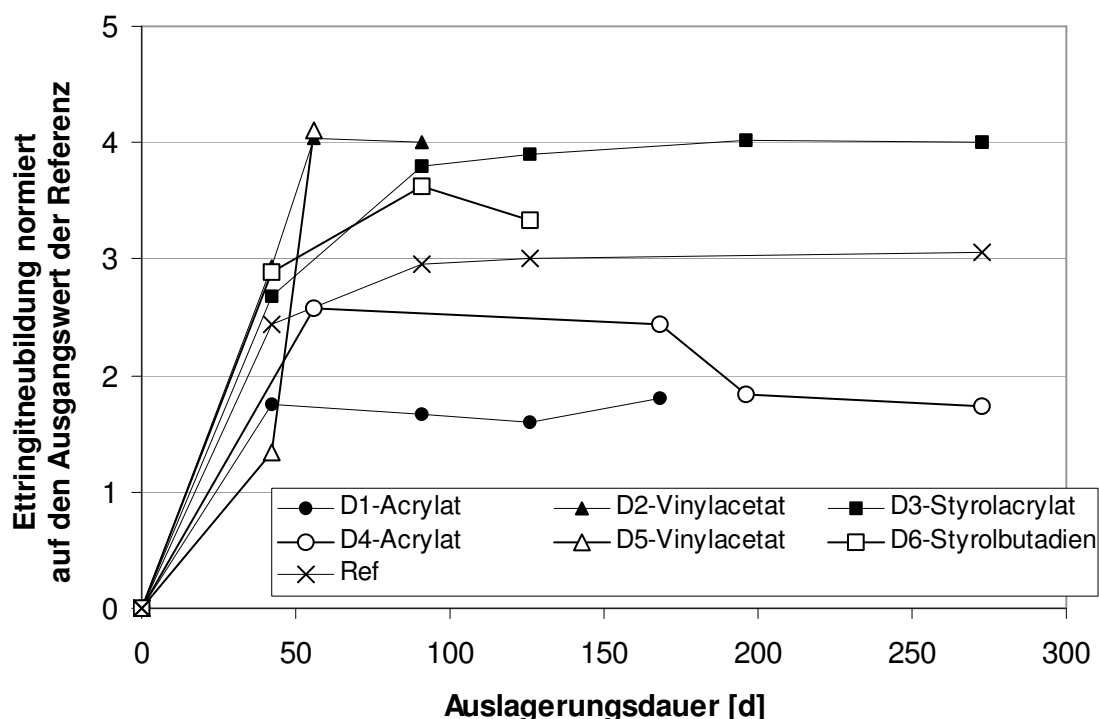


Bild 37: normierte Ettringitneubildung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, w/z = 0,50, k/z = 0,10

Nahezu allen Proben gemeinsam ist der stete, allerdings mit zunehmender Auslagerungsdauer geringer werdende Zuwachs an Ettringit bis zum Erreichen des maximalen Ettringitgehalts. Wie erläutert erfolgt die Darstellung der Ergebniskurven bis zum jeweiligen Zeitpunkt signifikanten Substanzverlustes, das heißt zumeist deutlich über den Zeitpunkt der ersten Rissbildung hinaus. Somit erfolgt noch weitere Ettringitneubildung zum Zeitpunkt forciertcr Dehnung, mit welcher die Zerstörung der untersten Schicht unmittelbar einhergeht.

Vor der Auslagerung vorhandener Gips hingegen wird zum Teil zu Beginn der Auslagerung abgebaut; eine signifikante Gipsbildung setzt grundsätzlich auch bei den polymermodifizierten Mörteln erst deutlich nach der ersten makroskopischen Rissbildung wieder ein, so dass die beobachteten Erstschädigungen vorwiegend auf die Neubildung von Ettringit zurückzuführen sind.

Eine Sonderposition nimmt der PCC mit dem Acrylat D4 ein. Ausweislich Bild 37 nimmt bei der dargestellten Mischung der Ettringitgehalt über die Auslagerungsdauer bereits vor Erreichen des forcierten Dehnanstiegs und den damit verbundenen

makroskopischen Schäden wieder ab. Zudem wird bei diesen PCC die Ettringitbildung von Beginn an von einer Gipsbildung überlagert.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Polymerart und Menge an neugebildetem Ettringit ist in den vorliegenden Ergebnissen nicht gegeben. Tendenziell liegen die Vinylacetat-PCC unabhängig vom w/z-Wert eher im oberen Bereich der Ettringitneubildung, wobei dies durch den höheren k/z-Wert noch gesteigert wird, während die styrolbutadienbasierten PCC nur bei geringem k/z-Wert eine hohe Ettringitneubildung aufweisen und mit $k/z = 0,10$ eher im Mittelfeld zu finden sind. Die styrolacrylatbasierten PCC sowie der D1-(Acrylat)-PCC lassen kein solches Schema im Hinblick auf w/z- oder k/z-Wert erkennen. Zusammenfassend ist kein direkter Zusammenhang zwischen kapillarem Saugvermögen der PCC und Ettringitneubildung gegeben.

Bild 37 weist am Beispiel der PCC mit einem w/z-Wert von 0,50 zudem nach, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Ettringitgehalt vor der Auslagerung und Ettringitneubildung während der Auslagerung besteht. Ebenso verhält es sich beim Vergleich der Ettringitneubildung mit dem Ausgangsgehalt an Monosulfat und/oder C_3A .

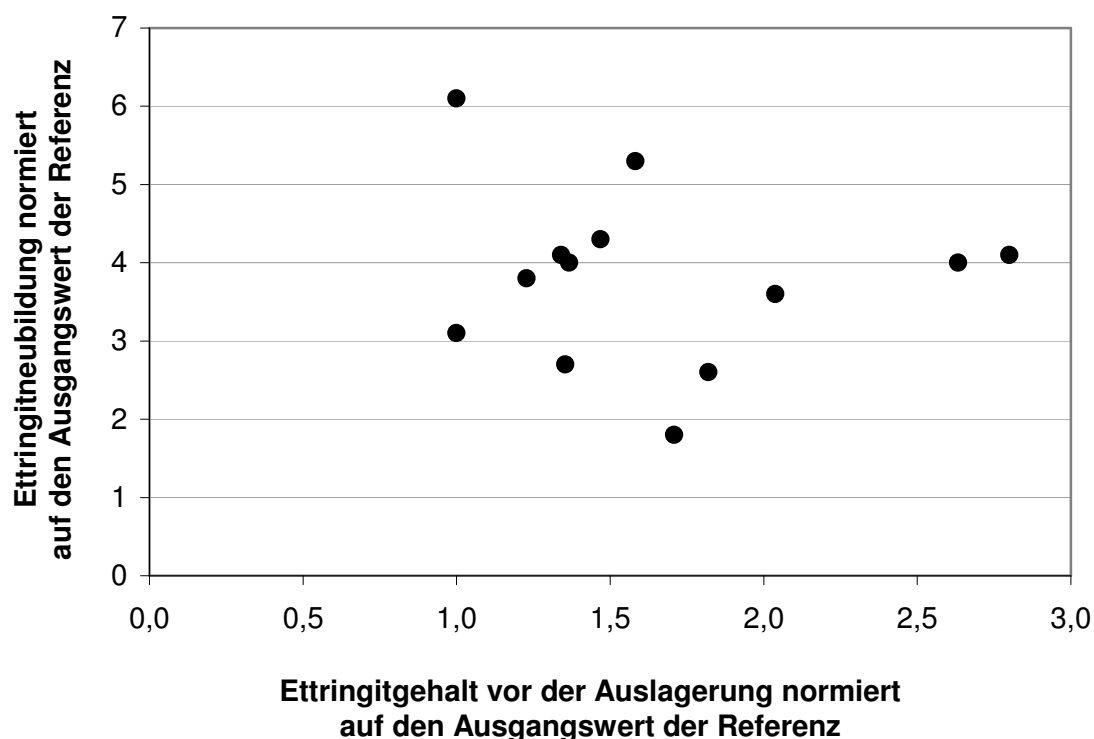


Bild 38: normierte Ettringitneubildung der Probekörper über den Ettringitgehalt vor Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, w/z = 0,50

Es bleibt also lediglich ein zeitlicher Zusammenhang zwischen Ettringitneubildung und makroskopischer Schädigung, der beim vinylacetatmodifizierten D5-PCC besonders anschaulich ist. Die Zunahme des Ettringits bis zum Erreichen des Maximums verläuft hier exponential wie die Dehnung und nahezu zeitgleich mit dieser, wie in Bild 39 in der direkten Gegenüberstellung zu erkennen ist.

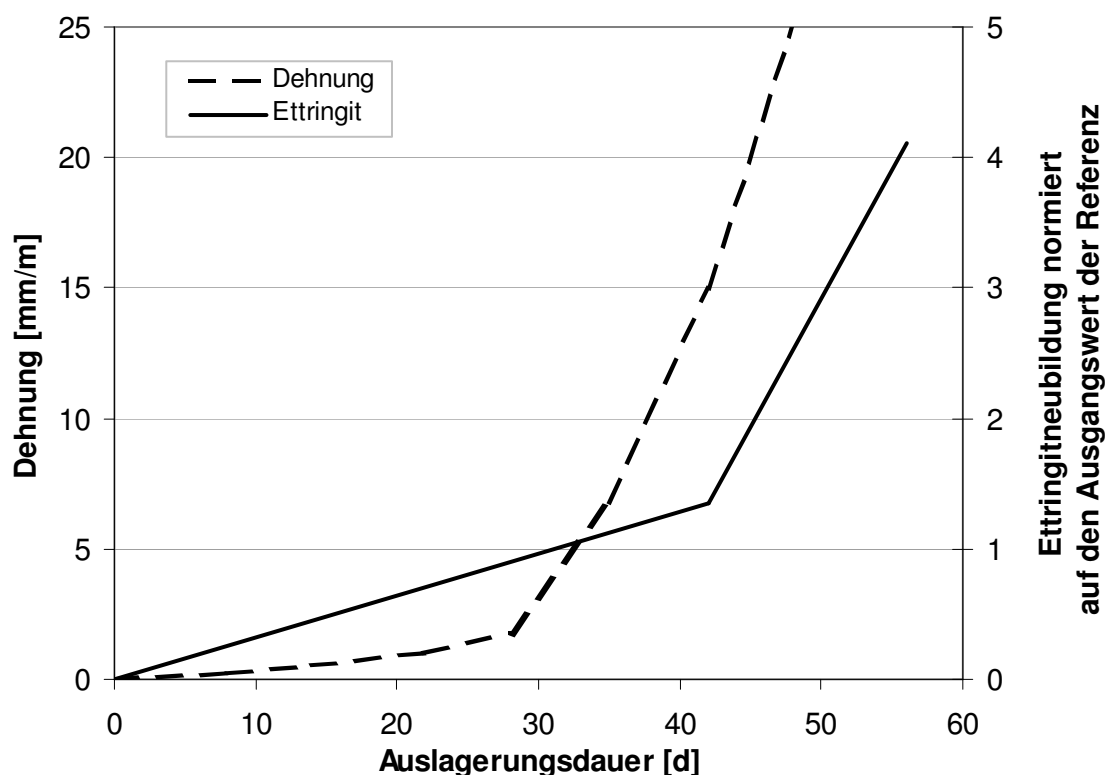


Bild 39: Dehnung und normierte Ettringitneubildung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, D5 – Vinylacetat, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Die Ettringitverteilung über die Probenhöhe sowie deren Änderung über die Auslagerungsdauer visualisiert Bild 40 am Beispiel des Vinylacetat (D5)-PCC mit $w/z = 0,60$ und $k/z = 0,05$.

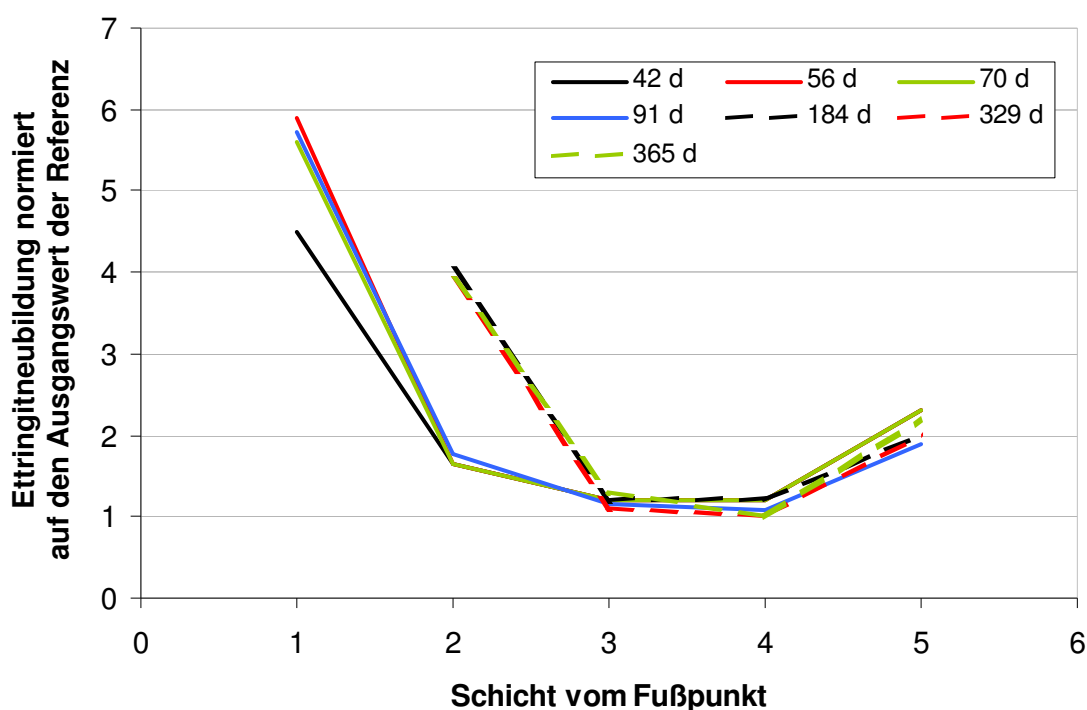


Bild 40: normierte Ettringitneubildung der Probekörper über die Höhe der Probe in Abhängigkeit der Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$

Unabhängig vom w/z - und k/z -Wert und der Polymerdispersion kommt es während der ersten 42 Tage der Auslagerung im Mittelteil der Proben (Schichten 3 und 4) zu einer leichten Ettringitzunahme. Am Kopf der Proben, wo die Verdunstung des Lösungswassers stattfindet und somit eine erhöhte Konzentration an Natriumsulfat zurückbleibt, ist die Ettringitzunahme etwas größer als im Mittelteil. Eine signifikante Ettringitneubildung, die im Folgenden auch zur lokalen Zerstörung der Schicht führt, findet nur am Fuß der Proben (Schicht 1) statt.

Während die Ettringitkonzentration in Scheibe I über die Auslagerungsdauer weiter ansteigt, bleiben die Konzentrationen der übrigen Scheiben im Anschluss konstant. Auch die Überlagerung von Ettringit- und Gipstreiben in der untersten Scheibe führt nicht zu einer Phasenneubildung in den darüber liegenden Schichten. Erst nach der vollständigen Zerstörung der untersten Schicht – Kurven gestrichelt dargestellt – steigt der Ettringitgehalt in Scheibe II, jedoch noch nicht in den darüber liegenden Schichten.

Da die Reihenfolge der PCC – ermittelt anhand der Menge an neugebildetem Ettringit – nicht eindeutig mit der Versagensreihenfolgen der PCC, abgelesen an den Dehnungsverläufen, korreliert, bedarf es weiterer struktureller Untersuchungen zur Beurteilung des Schädigungspotentials der Phasenneubildungen und der jeweiligen Beeinflussung seitens der Polymermodifizierung.

4.6 Strukturuntersuchungen der Mörtel

Zu den vorgenommenen auslagerungsbegleitenden Strukturuntersuchungen zählen einerseits die Quecksilberdruckporosimetrie, andererseits die unmittelbar abbildende Rasterelektronenmikroskopie. Wie zuvor wird hier zunächst die unterste Scheibe I betrachtet, die bei der Auslagerung im direkten Kontakt zur Prüflösung stand.

Bild 41 zeigt die Porenradienverteilung des Styrolacrylat-PCC (D3) mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$ sowie deren Veränderung über die Auslagerungsdauer. In den Bildern 41 bis 43 sind einerseits die zugehörigen rasterelektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen jeweils oben (a) dargestellt und andererseits darunter (b) die entsprechenden Bilder der nicht modifizierten Referenz gleichen w/z -Wertes zur Dokumentation der Unterschiede zusammengestellt.

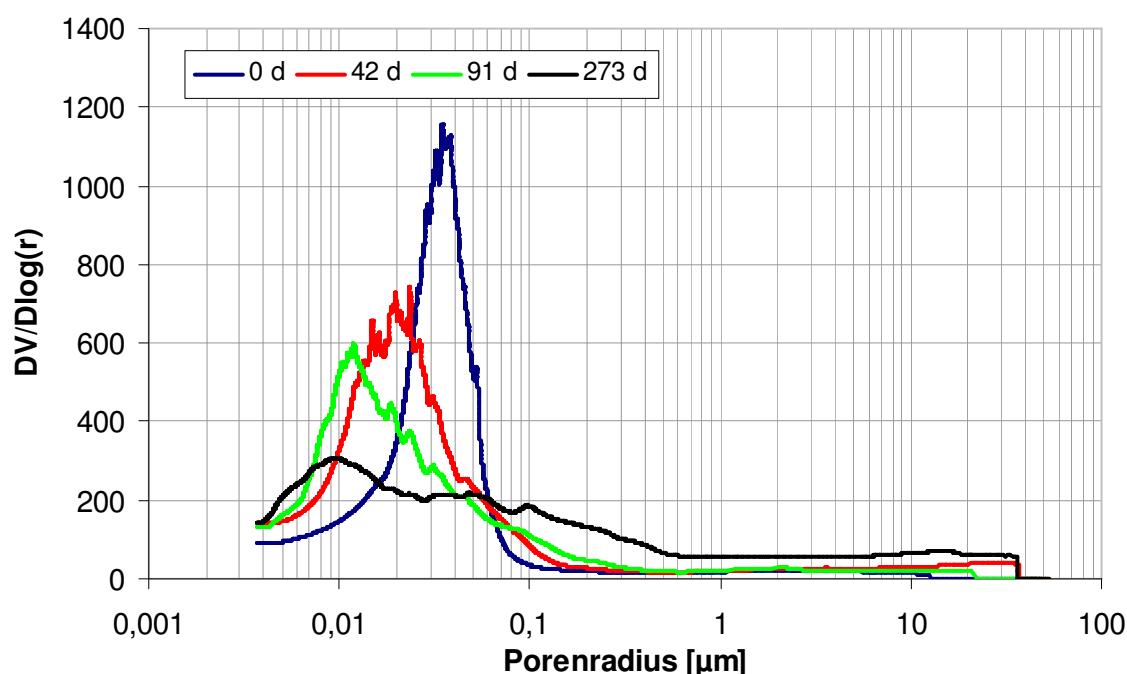


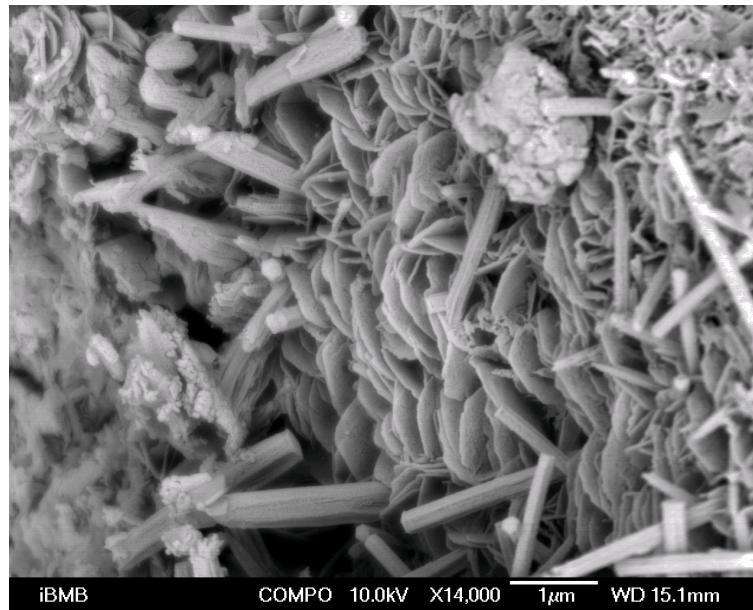
Bild 41: Porenradienverteilung der Probekörper in Abhängigkeit von der Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D3 – Styrolacrylat, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Das Maximum der Porenradienverteilung verschiebt sich in den ersten 91 Tagen der Auslagerung stetig zu kleineren Radien hin bei gleichzeitiger Verbreiterung der Verteilung. Hervorgerufen wird dies durch Phasenneubildungen, die durch die REM-Bilder veranschaulicht und durch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) als Ettringit identifiziert werden. Risse werden gehäuft nach 273 d (Bild 45) in Kombination mit Ablösungen der Matrix von der Gesteinskörnung detektiert und werden in der Quecksilberdruckporosimetrie als Verschiebung der Porenradienverteilung zu vermeintlich größeren Poren hin registriert, die im angeführten Beispiel mit einer Abflachung der gesamten Kurve einhergeht.

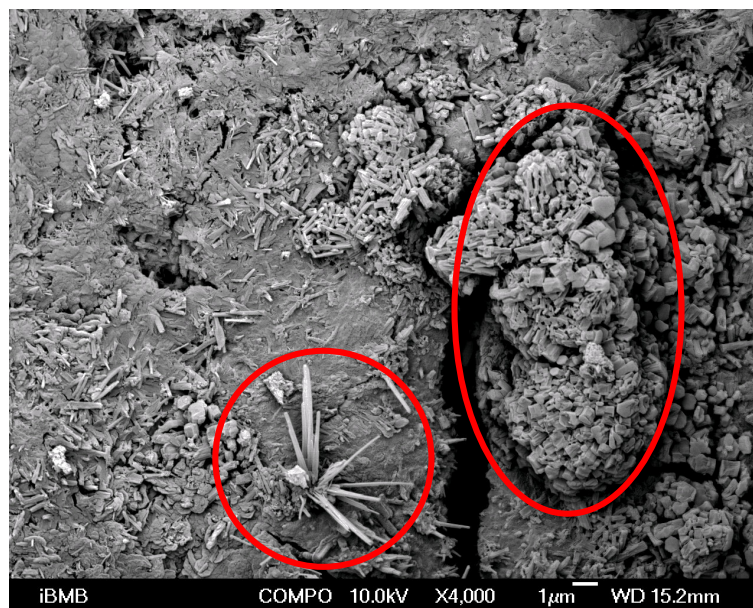
Diese zeitliche Korrelation zwischen Änderung des Gesamtporenvolumens sowie Porenradienverteilung und dem visuellen Nachweis der Phasen- und Rissentstehung mittels Rasterelektronenmikroskopie ist unabhängig vom w/z- und k/z-Wert und der Polymerdispersion gegeben. Auffällig ist bei den PCC mit Vinylacetat-Dispersionen lediglich, dass sich die Phänomene Phasenneubildung und Rissentstehung von Beginn an überlagern.

Der Vergleich zwischen polymermodifiziertem PCC und der nicht modifizierten Referenz zeigt die Unterschiede in Entstehungsort und Morphologie der Phasenneubildungen.

Nach 21 Tagen Auslagerung in 5 %-iger Na_2SO_4 -Lösung finden sich im PCC (Bild 42a) einzelne matrixquerende Ettringitnadeln. In der kunststofffreien Referenz hingegen sind die ersten Phasenneubildungen in unterschiedlichen Erscheinungsformen vorrangig in Poren anzutreffen. Zum einen haben sich größere Ansammlungen von ungerichtetem kurzprismatischen, im Verhältnis zur Länge relativ dicken Ettringit gebildet, wie in der rechten Hälfte von Bild 42b zu sehen, zum anderen einzelne, gerichtete, von einem Punkt ausgehende langprismatische Ettringitnadeln, wie in der unteren Mitte von Bild 42b zu erkennen.



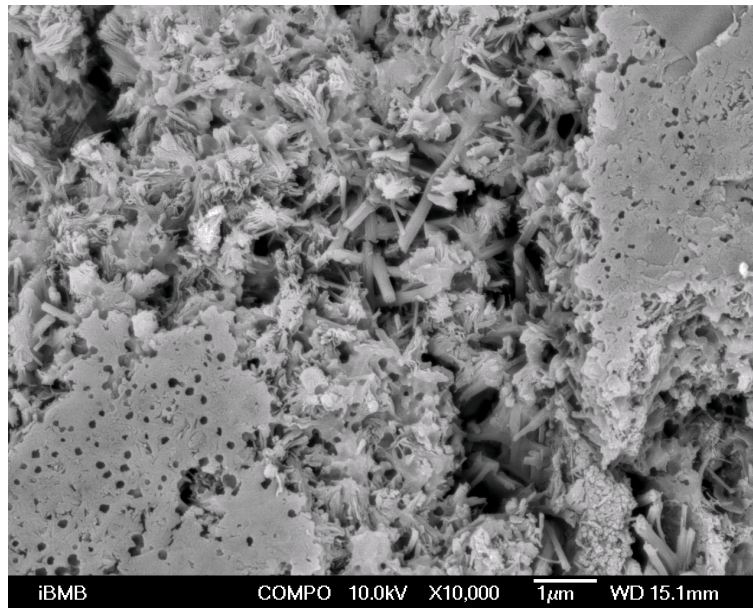
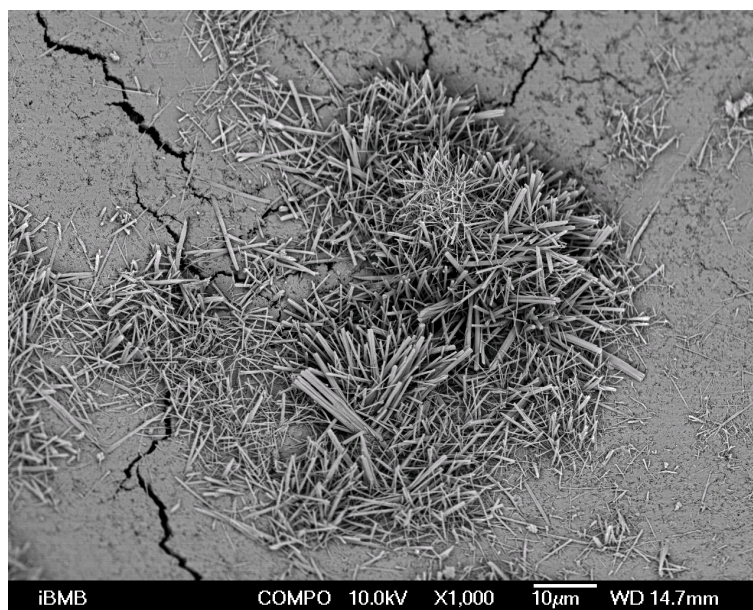
(a) D3 – Styrolacrylat, $k/z = 0,10$



(b) Referenz

Bild 42: REM-Aufnahmen der Probekörper nach 21 d Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; $w/z = 0,50$

Letztgenannte Büschel aus langprismatischen Ettringitnadeln lassen sich in der Referenz nach doppelter Auslagerungsdauer vermehrt ausmachen. Allerdings finden sie sich nach wie vor in erster Linie an den Porenwandungen, wie aus Bild 43b ersichtlich.

(a) D3 – Styrolacrylat, $k/z = 0,10$ 

(b) Referenz

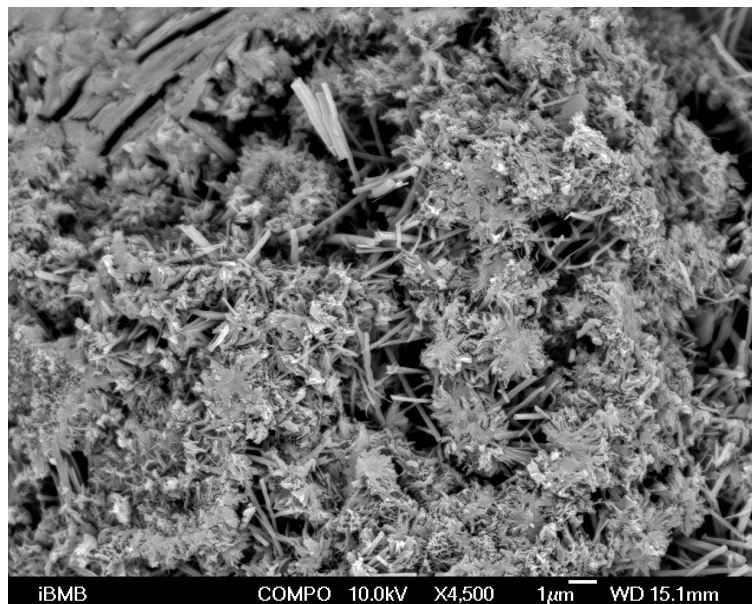
Bild 43: REM-Aufnahmen der Probekörper nach 42 d Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; $w/z = 0,50$

Auch der PCC weist zu diesem Zeitpunkt neben den einzelnen Ettringitnadeln büschelartige Phasenneubildungen auf, bei denen es sich ausweislich der EDX-Analyse ebenfalls um Ettringit handelt. Allerdings setzen sich diese Büschel eher aus kurzprismatischen Phasenbeständen zusammen und wirken verfilzt. Sie treten vorrangig im Bereich von Kunststoffdomänen und den dazwischen ausgebildeten Stegen auf, ohne dass die Kunststoffmatrix ihren Zusammenhalt sichtbar einbüßt.

Nach 91 Tagen Auslagerung in 5 %-iger Na_2SO_4 -Lösung scheinen die kurzadeligen verfilzten Büschel zu längeren Ettringitnadeln gewachsen zu sein, die die Matrix nach wie vor vorrangig im Bereich von Kunststoffdomänen durchziehen, so dass diese kaum noch zu erkennen sind (Bild 44a). Die kunststofffreie Referenz zeigt zu diesem Zeitpunkt ähnliche Phasenneubildungen, die sich ebenfalls auf die Zementsteinmatrix erstrecken (Bild 44b).



(a) D3 – Styrolacrylat, $k/z = 0,10$



(b) Referenz

Bild 44: REM-Aufnahmen der Probekörper nach 91 d Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; $w/z = 0,50$

In Bild 45 ist eine noch fast leere Pore innerhalb der PCC-Probe nach 273 Tagen Auslagerung in 5 %-iger Na_2SO_4 -Lösung wiedergegeben.

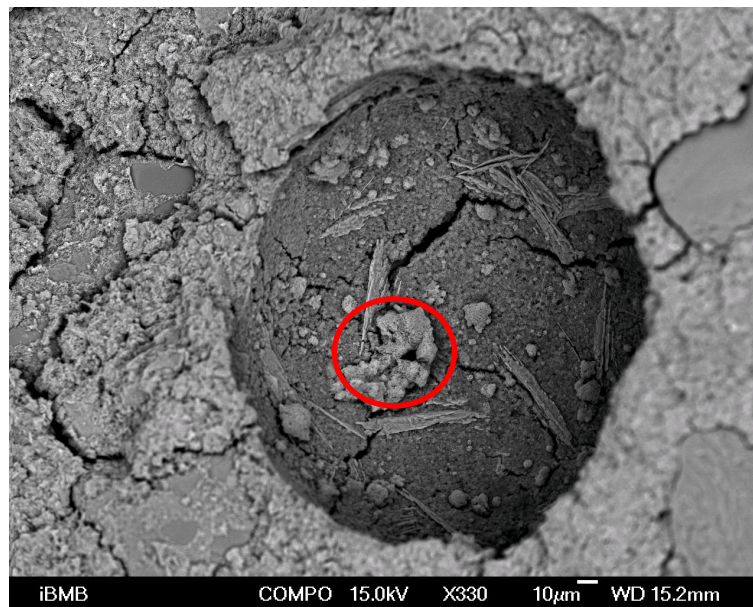


Bild 45: REM-Aufnahme des Probekörpers nach 273 d Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D3 – Styrolacrylat, w/z = 0,50, k/z = 0,10

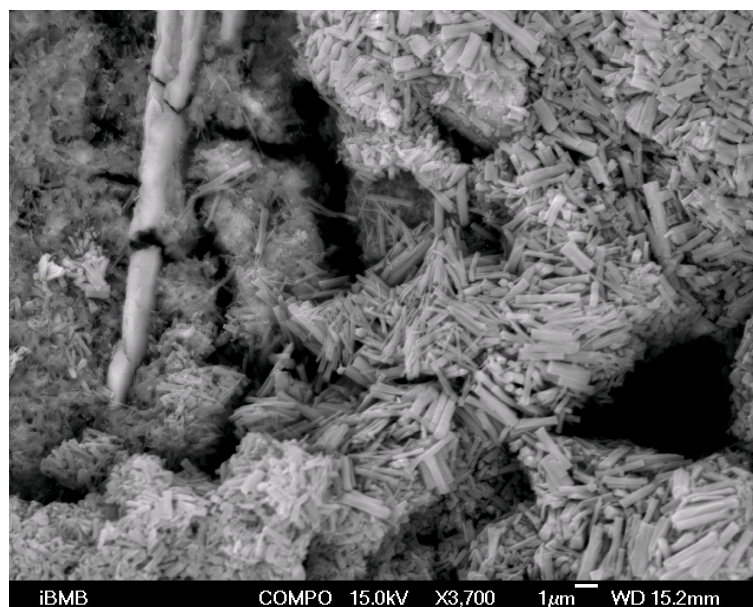


Bild 46: Detail aus Bild 45

Neben den in Bild 45 zu beobachtenden Rissbildungen sind im Detailausschnitt (Bild 46) die Phasenneubildungen innerhalb der Pore zu erkennen. Die EDX-Analyse dieser langprismatischen Phasen ergab ein Gemisch aus Gips und Ettringit und bestätigt somit die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie.

Den wesentlichen Unterschied zwischen den PCC, in den Bildern 41 bis 43 exemplarisch veranschaulicht durch den Styrolacrylat-PCC (D3), und der Referenz bilden die Entstehungsorte des Ettringits und im Weiteren des Gips. Während bei den PCC offenkundig von Beginn an die Polymerphase – unabhängig von der Polymerart – den bevorzugten Raum für die Phasenneubildungen stellt, dienen in der kunststofffreien Referenz hierfür zunächst die Poren und durch Vorschädigung vorhandenen freie Räume und erst im weiteren Verlauf der Auslagerung die Zementsteinmatrix selbst. Es sei angemerkt, dass sich diese Aussage auf den frühen Zeitraum der Auslagerung noch vor Entstehung der ersten makroskopischen Risse bezieht.

Insgesamt bestätigen die strukturellen Änderungen der einzelnen Mörtel über die Auslagerungsdauer den kausalen Zusammenhang zwischen Ettringitneubildung und makroskopischem Schädigungsverlauf. Schlussfolgerungen zum mikroskopischen Risswachstum der PCC im Vergleich untereinander lassen sich aus den Veränderungen der einzelnen Porenradienbereiche ziehen.

Tabelle 5 verdeutlicht Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den acrylat-, styrolacrylat- und styrolbutadienbasierten PCC einerseits, hier am Beispiel der beiden Mischungen Acrylat D1 ($w/z = 0,50$; $k/z = 0,10$) und Styrolacrylat D3 ($w/z = 0,50$; $k/z = 0,10$), und den Vinylacetat-PCC andererseits, hier durch D2 ($w/z = 0,50$; $k/z = 0,05$) vertreten.

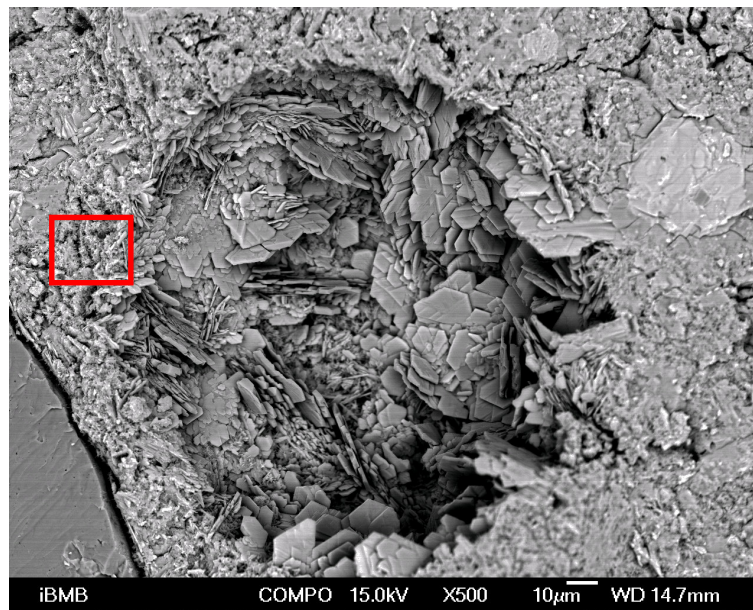
Tabelle 5: Mittels Hg-Druckporosimetrie ermittelte Porenvolumina der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5 %-iger Na₂SO₄-Lösung

	Dauer der Ausl. [d]	Gesamt-porosität	Porenradius [µm]				
			100-10	10-1	1-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001
Ref - w/z=0,50	0	10,3	1,3	3,6	10,0	77,2	7,9
	42	6,9	4,7	4,5	19,2	53,6	18,1
	91	9,4	4,5	7,8	20,6	49,8	17,3
	273	9,8	4,7	7,2	21,3	58,5	8,3
D1 -Acrylat w/z=0,50 - k/z=0,10	0	11,3	1,9	2,4	6,0	79,1	10,6
	42	10,6	2,5	3,4	8,1	71,1	14,9
	91	10,1	2,4	2,2	10,6	70,8	13,9
	273	11,4	5,9	12,0	20,8	50,6	10,7
D2 – Vinyl- acetat w/z=0,50 - k/z=0,05	0	12,7	2,0	2,8	14,2	71,9	9,1
	42	9,8	1,8	4,1	24,8	58,4	10,9
	91	10,4	4,4	7,7	21,3	54,1	12,6
	105	11,6	5,0	9,4	27,9	46,2	11,5
	147	13,1	11,0	13,3	27,4	36,7	11,5
D3 – Styrol- butadien w/z=0,50 - k/z=0,10	0	13,5	1,7	3,1	4,5	82,6	8,1
	42	10,6	4,1	3,5	7,1	71,7	13,6
	91	11,6	2,0	3,8	13,0	63,7	17,5
	126	12,3	3,0	4,4	10,3	62,2	20,1
	273	12,4	6,9	7,3	21,8	44,1	20,0

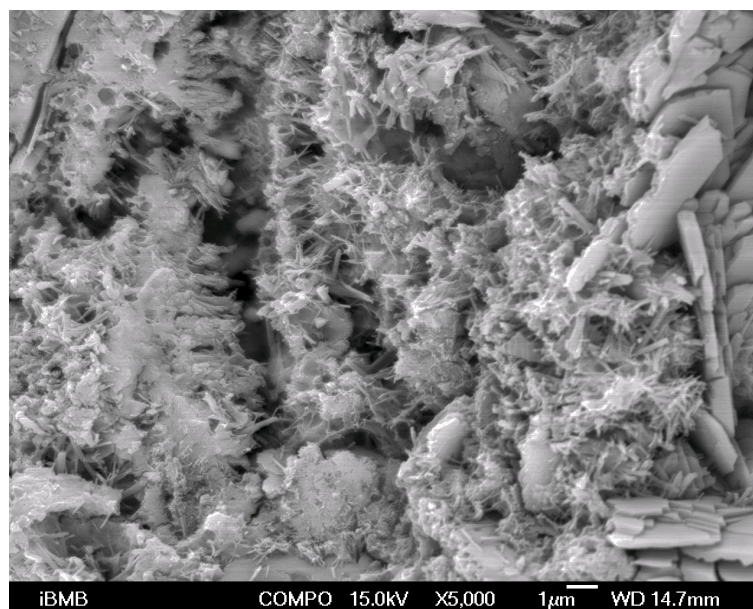
Allen drei Varianten gemeinsam ist die Reduzierung des Gesamtporenvolumens in den ersten 42 Tagen. Diese geht bei den acrylat- und styrolacrylatbasierten PCC mit einer deutlichen Verschiebung der Porenradienverteilung zu kleineren Radien hin einher. Dem folgt ohne Verringerung dieses Anteils eine stetige Mikrorissbildung, die sich aber - offenkundig durch die Rissstopperfunktion des Kunststoffs – erst sehr spät (273 d) zu Makrorissen sammeln.

Im Gegensatz dazu erfolgte die Reduzierung des Gesamtporenvolumens bei den Vinylacetat-PCC ohne signifikante Erhöhung des Anteils an sehr kleinen Poren (0,01-0,001µm). Demzufolge verteilt sich entweder die Phasenneubildung gleichmäßig über alle Porengrößen, was nach [24] eher unwahrscheinlich ist, oder es handelt sich um sehr schnell wachsende Kristalle mit unmittelbar angeschlossener Mikro- und Makrorissbildung. Diesen Schluss legen auch die rasterelektronen-mikroskopischen Untersuchungen nahe, die für den vinylacetatbasierten PCC D2 mit

w/z = 0,40 und k/z = 0,10 im Bild 47 dokumentiert sind. Dargestellt ist ein Bereich aus der Phasengrenzschicht zwischen Gesteinskörnung – in Bild 47a am linken unteren Bildrand zu erkennen – und Zementstein-Polymer-Matrix, der bereits nach 21 Tagen Auslagerung in 5 %-iger Na_2SO_4 -Lösung vermehrt die büschelartigen Phasenneubildungen aufweist, die bei den anderen PCC-Varianten erst nach 42 bis 91 Tagen in diesem Maße zu finden sind.



(a)



(b) Detail aus Bild 47

Bild 47: REM-Aufnahmen eines PCC nach 21 d Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D2 - Vinylacetat, w/z = 0,40, k/z = 0,10

Darüber hinaus zeigt Bild 47a die für Portlandit – nachgewiesen mittels EDX-Analyse – typischen hexagonalen Plättchen, die sich hier in Form eines Lagenbaus anordnen und wie zu erwarten im Bereich der zuvor mit Zugabewasser gefüllten Poren zu finden sind.

Der Vergleich der Porenradienverteilungen über die Höhe der Proben und deren Veränderungen über die Auslagerungsdauer bestätigen die diesbezüglichen Aussagen zu den jeweiligen röntgendiffraktometrischen Ergebnissen. Wie bei der Ettringitneubildung (Bild 40) sind auch hinsichtlich der Porenradienverteilung in den Scheiben II bis V über die gesamte Auslagerungsdauer bis zur Zerstörung der untersten Schicht keine wesentlichen Veränderungen festzustellen – mit Ausnahme der durch die ebenfalls in Bild 40 dargestellte geringe Ettringitneubildung hervorgerufenen leichten Verschiebung zu kleineren Radien in der obersten Schicht zu Beginn der Auslagerung.

4.7 Wichtung der durch eine Polymermodifizierung geänderten Parameter bezüglich der Dauerhaftigkeit der PCC

Ausweislich der vorangegangenen Ergebnisdarstellungen korrelieren Dehnungsverlauf und makroskopische Rissbildung, so dass sich aus der Reihenfolge der jeweiligen forcierten Dehnanstiege die Eignung der Polymermodifizierung im Hinblick auf die Sulfatbeständigkeit ablesen lässt. Allerdings findet sich diese Reihenfolge weder bei der Menge an Phasenneubildungen noch bei einem der strukturellen Parameter wieder, so dass die genannte Eignung nicht an einem dieser Faktoren allein festgemacht werden kann. Vielmehr bedarf es der Betrachtung des Gesamtsystems.

Die Eigenschaften eines Mörtels, die sich durch eine Polymermodifizierung ändern und außerdem Einfluss auf dessen Sulfatbeständigkeit haben, sind im Wesentlichen:

- Gesamtporenvolumen und Porenradienverteilung
- Kapillares Saugvermögen
- (Biege-)Zugfestigkeit

Auf die Beständigkeit gegenüber einer Sulfatexposition haben beim PCC gegebenenfalls zudem Einfluss:

- Hydrophilie des Polymers
- Quellfähigkeit des Polymers
- Zugfestigkeitsverlust des Polymers

Der direkte Vergleich der Ergebnisse einzelner Mischungen mit jeweils einem gleichen Faktor ermöglicht die Wichtung der genannten Parameter.

Nachgewiesenermaßen ergibt sich hinsichtlich Hydroplastizität/ Hydrophilie/ Hydrophobie bei den Polymerdispersionen die Reihenfolge Vinylacetate (D2, D5), Styrolbutadien (D6), (Styrol-)Acrylate (D1, D3, D4).

Als Beispiel für den Einfluss des hydroplastifizierenden Verhaltens der Polymere kann hier die Gegenüberstellung der Referenz ($w/z = 0,50$) mit dem PCC mit Vinylacetat D2, $w/z = 0,40$ und $k/z = 0,10$ dienen, wie sie in Bild 48 vorgenommen wurde.

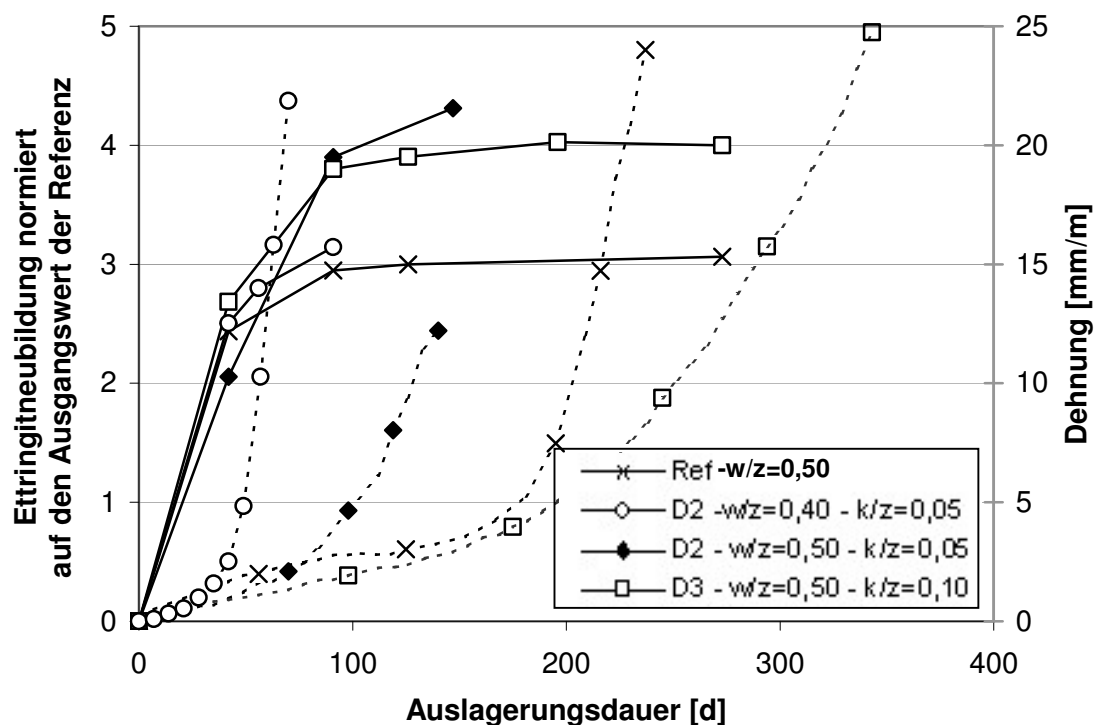


Bild 48: normierte Ettringitneubildung und Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung

Vor allem zu Beginn zeigt sich eine deutlich geringere Lösungsaufnahme des PCC gegenüber der nicht modifizierten Referenz. Unter der Annahme, dass in erster Linie

Wasser aus der Lösung ins Polymer diffundiert, steht durch das Quellvermögen des Kunststoffs lokal im Zementstein des PCC mehr Sulfat zur Verfügung. Dadurch weisen beide Mörtel nahezu gleiche Ettringitneubildung auf. Zwar hat der PCC ($11,2 \text{ N/mm}^2$) vor der Auslagerung eine deutlich höhere Biegezugfestigkeit im Vergleich zur Referenz ($9,2 \text{ N/mm}^2$); durch das hydroplastifizierende Verhalten des Polymeren dehnt sich jedoch dieses bei der Rissaufweitung des umgebenden Mörtels ohne signifikante Lastübernahme so sehr, dass die Rissstopperfunktion nicht aktiviert werden kann. Gleichzeitig bilden dann die Kunststoffdomänen Fehlstellen im Mörtel, die zur Rissammlung beitragen, die makroskopische Festigkeit herabsetzen und so den PCC bei nahezu gleich großer Ettringitneubildung sowie ähnlicher Gesamtporosität und Porenradienverteilung der beiden Mörtel zu einer markant früher einsetzenden forcierten Dehnung führen.

Ebenfalls in Bild 48 dargestellt und ein weiteres Beispiel für die Tatsache, dass gleiche Ettringitneubildung sich nicht zwangsläufig gleich auswirken muss, ist der Vergleich zwischen dem Vinylacetat (D2)-PCC mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,05$ und dem Styrolacrylat (D3)-PCC mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$.

Ungeachtet der größeren Lösungsaufnahme des Vinylacetat-PCC und des höheren Quellvermögens dieses Kunststoffs im Vergleich zum Styrolacrylat-PCC entsteht in beiden Mörteln während der Auslagerung in etwa gleich viel Ettringit. Dies ist auf den höheren Kunststoffanteil in der Styrolacrylat-Mischung zurückzuführen, wodurch das Quellen summarisch entsprechend stärker wiegt. Dem neugebildeten Ettringit steht im Styrolacrylat-PCC durch eine höhere Porosität mehr Raum zur Verfügung, woraus ein geringerer Spannungsaufbau folgt. Durch das unter Sulfateinfluss stabilere Styrolacrylat-Polymer steht den Spannungen eine höhere bleibende Biegezugfestigkeit des Mörtels gegenüber, wodurch die makroskopische Schädigung, gemessen an dem Beginn des forcierten Dehnanstiegs, später einsetzt.

Zusammenfassend überwiegt das hydroplastifizierende Verhalten des Vinylacetatpolymeren den positiven Einfluss der durch die Modifizierung höheren Biegezugfestigkeit des PCC bei Weitem.

Im Vergleich ist dieser Effekt bei der Dispersion mit zusätzlichem Vinylversat als Copolymer (D5) geringer ausgeprägt. Jedoch wird hier während der Auslagerung deutlich mehr, zum Teil fast doppelt so viel Ettringit neugebildet. Das bedingt bei den PCC mit geringerem Kunststoffgehalt bei je w/z -Wert in etwa gleicher Gesamtporosität und Mörtelfestigkeit eine signifikant früher einsetzende makroskopische Schädigung der PCC mit dem Vinylacetat-Vinylversat-

Copolymer (D5). Bei hohem k/z -Wert ist diesbezüglich kein Unterschied mehr zwischen den beiden Vinylacetat-Varianten festzustellen, da dann der bei D2 markant stärker ausgeprägte hydroplastifizierende Effekt alle anderen Faktoren überwiegt.

Ausweislich der nachfolgenden Vergleiche scheint der hydrophobe Styrolanteil hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der entsprechend modifizierten PCC kaum Einfluss auf die Gesamthydrophilie der Polymere zu nehmen.

Bild 49 stellt Ettringitneubildung und Dehnverlauf der beiden styrolbasierten PCC mit $w/z = 0,50$ gegenüber.

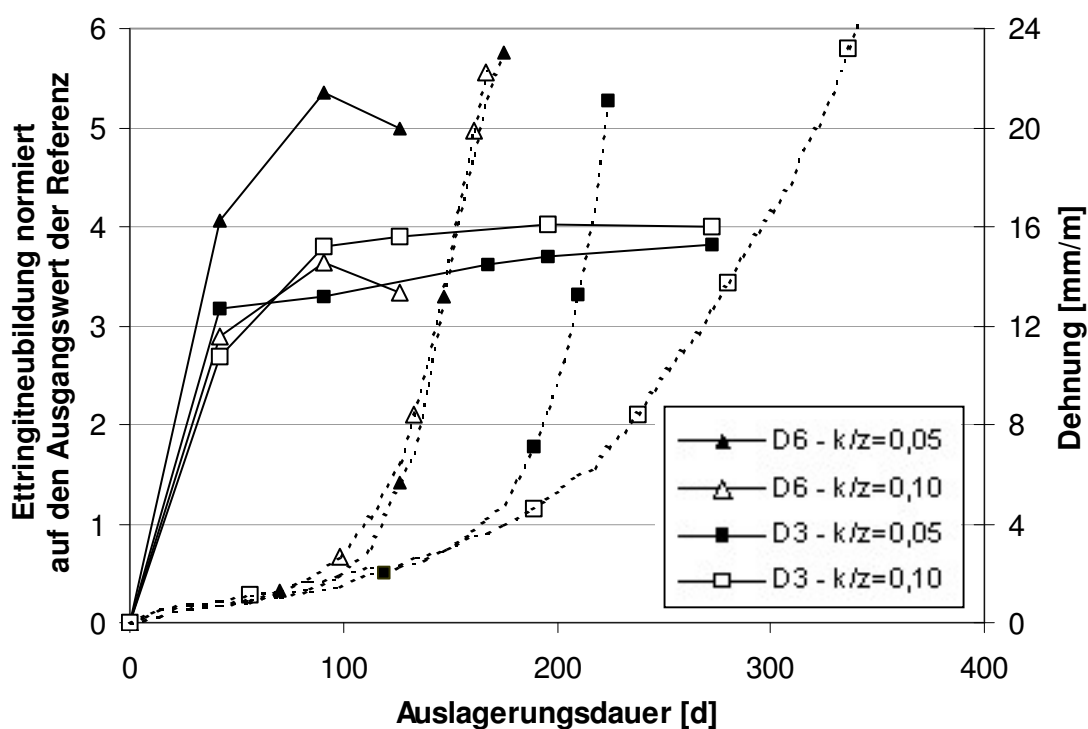


Bild 49: normierte Ettringitneubildung (durchgezogen) und Dehnung (gestrichelt) der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$

Zum Vergleich der Wirkung der beiden Polymerdispersionen müssen die jeweiligen Mischungen unterschiedlicher k/z -Werte getrennt voneinander betrachtet werden, da sich die Erhöhung des Kunststoffgehaltes beider Mischungen auf die Festboneigenschaften der PCC gegenläufig auswirkt.

Bei niedrigem Kunststoffgehalt ($k/z = 0,05$) führt die Styrolacrylat-Dispersion im Vergleich zur Styrolbutadien-Variante zu einer niedrigeren Gesamtporosität bei

Verschiebung der Porenradienverteilung zu kleineren Poren hin. Dennoch nehmen die PCC mit Styrolacrylat in der Quellphase etwas mehr Flüssigkeit auf als die PCC mit Styrolbutadien, welches jedoch deutlich stärker quillt als das Styrolacrylat. Lokal steht folglich wieder mehr Sulfat zur Verfügung, wodurch sich die signifikant höhere Ettringitneubildung beim Styrolbutadien erklärt. Dem gegenüber steht die unterschiedliche Festigkeitsentwicklung der beiden PCC-Varianten.

Trotz erhöhter Lösungsaufnahme ist der prozentuale Zugfestigkeitsverlust des Styrolbutadien deutlich geringer als der des Styrolacrylats, was folglich zu einer höheren bleibenden Biegezugfestigkeit auf Seiten des mit Styrolbutadien modifizierten PCC führt. Dies scheint jedoch marginal im Vergleich zur höheren Ettringitneubildung; auch reicht die vorhandene Phasenneubildung offenkundig aus, den durch die höhere Gesamtporosität vorhandenen größeren Raum zu füllen, da die Zerstörung der mit Styrolbutadien modifizierten PCC signifikant früher einsetzt.

Folglich dominiert der Einfluss der zur Ettringitbildung führenden Faktoren die Wirkung einer höheren Festigkeit der Mörtel.

Bei den beiden PCC-Mischungen mit hohem Kunststoffgehalt ($k/z = 0,10$) führt die Modifizierung mit dem Styrolacrylat zu einer höheren Gesamtporosität der PCC im Vergleich zur Styrolbutadienmodifizierung bei in etwa gleicher Porenradienverteilung beider Varianten. Dies bedingt eine deutlich höhere Lösungsaufnahme seitens der Styrolacrylat-PCC, wodurch das stärkere Quellen des Styrolbutadiens etwas an Bedeutung verliert, so dass sich die Differenz in der Ettringitneubildung zwischen den beiden PCC-Mischungen verringert. Dadurch schiebt sich der Beginn der beschleunigten Dehnung bei diesen beiden Varianten im Vergleich zu den geringer modifizierten etwas näher zusammen, allerdings führt Schluss endlich die höhere Gesamtporosität beim styrolacrylatmodifizierten PCC in Kombination mit der etwas geringeren Phasenneubildung zu einem deutlich späteren Beginn der forcierten Dehnung. Hinsichtlich Lösungsaufnahme und Ettringitneubildung verhalten sich die beiden anderen w/z -Wert-Varianten gleichermaßen. Die größere Anfangsbiegezugfestigkeit der Styrolacrylat-PCC wird hier durch den prozentual höheren Festigkeitsabfall des Kunststoffs während der Auslagerung ebenfalls relativiert, was sich in einer annähernd gleichen Steigung der jeweiligen Steiläste der Dehnkurven niederschlägt. Jedoch gehen bei den PCC mit $w/z = 0,40$ und $w/z = 0,60$ das kapillare Saugvermögen und die Gesamtporosität konform, so dass der höheren Ettringitneubildung der Styrolbutadien-PCC eine geringere Porosität gegenüber steht, wodurch die Mörtelfestigkeit deutlich früher überschritten wird und somit die Steiläste der beiden PCC-Varianten noch weiter auseinanderliegen als bei $w/z = 0,50$.

Zusammenfassend wirkt sich eine niedrigere Gesamtporosität offenbar negativer auf das Schadenspotential aus, als eine größere Festigkeit zu kompensieren vermag. Der Styrolanteil scheint die Hydrophilie/Hydrophobie des Copolymeren lediglich geringfügig zu beeinflussen.

Zur Unterscheidung zwischen den PCC mit einem Acrylatpolymer und einem Styrolacrylat müssen die einzelnen strukturellen Veränderungen betrachtet werden. Zunächst zeigt Bild 50 den Vergleich der Phasenneubildung und Dehnverlauf zwischen einem PCC (Styrolacrylat D3; $w/z = 0,50$; $k/z = 0,10$) und der nicht modifizierten Referenz ($w/z = 0,50$).

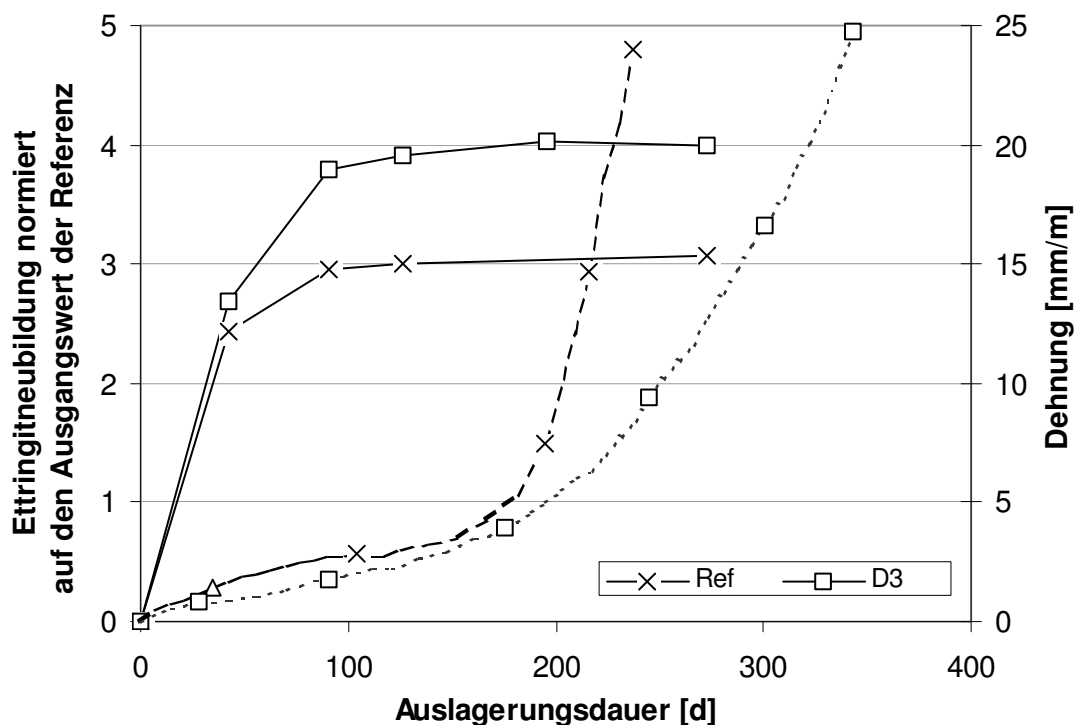


Bild 50: normierte Ettringitneubildung (durchgezogen) und Dehnung (gestrichelt) der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Der PCC weist mit 13,5 Vol-% eine deutlich höhere Porosität auf als die nicht modifizierte Referenz mit 10,3 Vol-%. Die Porenradienverschiebung zu kleineren Poren führt jedoch zu einer Reduzierung des Kapillarporenraums und dem damit verbundenen kapillaren Saugvermögens, so dass die Lösungsaufnahme des PCC gegenüber dem CC deutlich geringer ist. Durch das Wasserquellen des Polymeren steht dennoch lokal mehr reaktives Sulfat zur Verfügung, was eine drastisch größere Ettringitneubildung nach sich zieht. Die höhere Porosität stellt dem Ettringit mehr

Raum zur Verfügung, so dass der forcierte Dehnanstieg hervorgerufen durch die ersten makroskopischen Schäden bei beiden betrachteten Varianten nahezu zeitgleich einsetzt. Die mikroskopische Rissstopperfunktion bedingt allerdings eine kleinere Steigung des Steilastes bei dem PCC, was ein besseres Nachbruchverhalten widerspiegelt und die endgültige Zerstörung der ersten Schicht signifikant hinauszögert.

Die allen eingesetzten Polymeren gemeinsame Quellfähigkeit führt augenscheinlich zu einer größeren Phasenneubildung der PCC gegenüber der nicht modifizierten Referenz bei sonst gleichen Parametern. Das kapillare Saugvermögen der Mörtel wurde ebenfalls durch die Polymermodifizierung verändert und ist getrennt vom Quellvermögen der Kunststoffe zu betrachten.

Bild 51 zeigt dazu den Vergleich der beiden Styrolbutadien-PCC mit einem w/z-Wert von 0,50 hinsichtlich des kapillaren Saugvermögens der PCC, wiedergegeben durch die Masseänderung bei Wasserlagerung, und hinsichtlich der Ettringitneubildung.

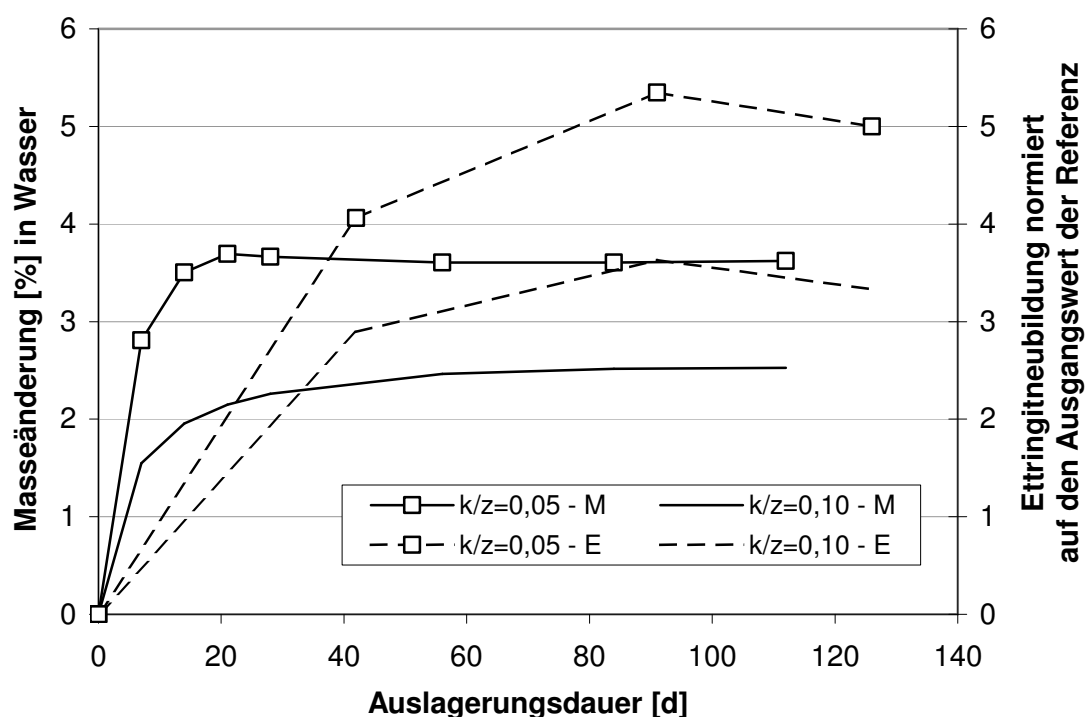


Bild 51: Masseänderung (M) der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in deion. Wasser und normierte Ettringitneubildung (E) der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, D6 – Styrolbutadien, w/z = 0,50

Der PCC mit dem hohen Kunststoffgehalt nimmt wesentlich weniger Lösung auf, was auf ein entsprechend geringeres kapillares Saugvermögen schließen lässt. Mit dem hohen Kunststoffgehalt geht bei gleicher Dispersion summarisch ein höheres Quellvermögen des Kunststoffs einher, so dass bei gleich großer Lösungszufuhr mehr Sulfat zur Verfügung stünde und sich somit mehr Ettringit bilden würde.

Das größere kapillare Saugvermögen des PCC mit $k/z = 0,05$ dominiert den Effekt des polymeren Quellvermögens jedoch, woraus Schluss endlich eine markant größere Menge an neugebildetem Ettringit beim PCC mit dem geringeren Kunststoffgehalt resultiert.

Der Phasenneubildung steht ein großer Porenraum, in dem diese Phasen unschädlich wachsen können, sowie eine hohe Zugfestigkeit des umgebenden Materials gegenüber. Eine Verbesserung der Dauerhaftigkeit im Hinblick auf Sulfattreiben kann sich neben dem zum Teil verbesserten Nachbruchverhalten folglich aus den durch die Modifizierung bedingten strukturellen sowie mechanisch-technologischen Veränderungen ergeben.

Der Vergleich zwischen Styrolacrylat D3 und Acrylat D1 gibt Aufschluss über die Wertigkeit der sich gegenseitig beeinflussenden Parameter Festigkeit und Porosität.

Das Styrolacrylat D3 hat bei Klimalagerung eine höhere Zugfestigkeit als das Acrylat D1. Die Porosität des D3-PCC ist jedoch bei gleichem w/z - und k/z -Wert in vier von fünf Fällen größer. Entsprechend sind die Biegezugfestigkeiten der jeweiligen PCC gleich groß. Einzig bei $w/z=0,60$ ist die Porosität beider PCC gleich groß, so dass die Biegezugfestigkeit des Styrolacrylats etwas größer ist. Die Porosität des PCC und die Zugfestigkeit des Kunststoff haben folglich beide, zum Teil gegensinnigen Einfluss auf die Biegezugfestigkeit des PCC, die im Endeffekt darüber entscheidet, ob eine durch Phasenneubildungen aufgebaute Spannung zu Schäden des Mörtels führt oder nicht.

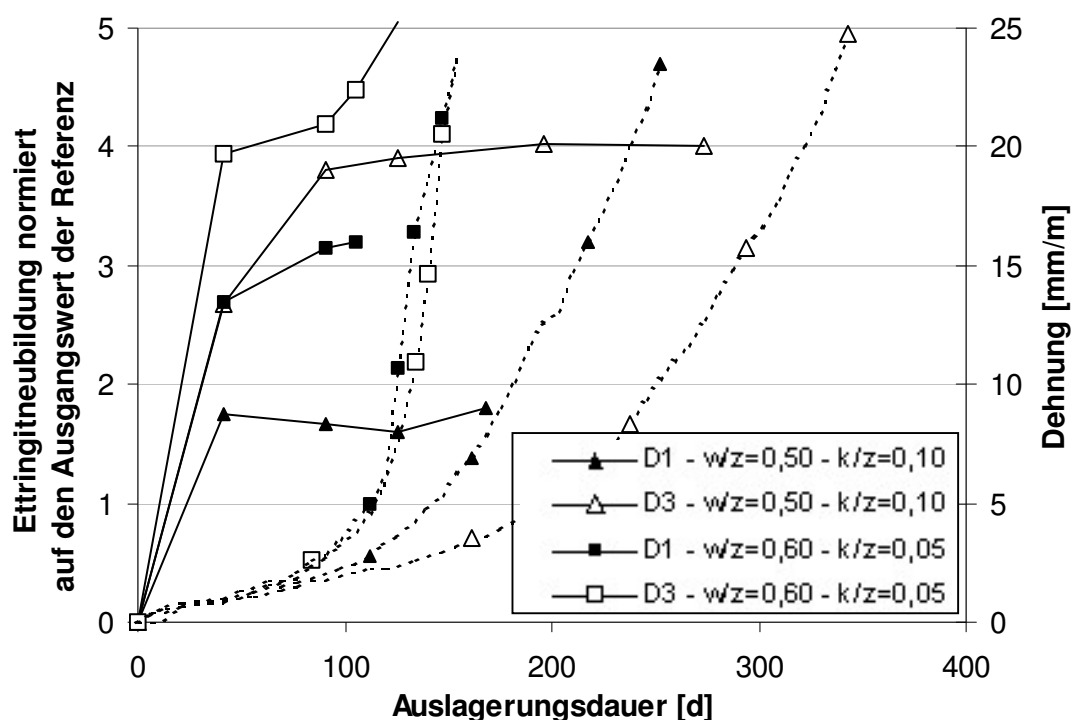


Bild 52: normierte Ettringitneubildung (durchgezogen) und Dehnung (gestrichelt) der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung

Gemäß Bild 52 bildet sich im Acrylat (D1)-PCC verhältnismäßig wenig Ettringit. Dennoch weist dieser einen markant früheren Beginn des forcierten Dehnanstiegs als der Styrolacrylat (D3)-PCC auf. Begründet liegt dies in dem signifikant geringeren Porenvolumen der D1-PCC (11,3%) gegenüber den D3-PCC (13,5%), woraus sich auf die Dominanz des Gesamtporenvolumens gegenüber der Biegezugfestigkeit, die in beiden Fällen gleich groß ist, schließen lässt.

Bild 52 stellt darüber hinaus den Vergleich der genannten PCC mit $w/z = 0,60$ hinsichtlich Phasenneubildung und Dehnverlauf dar. Hier ist das Porenvolumen der beiden PCC mit D1 und D3 in etwa gleich groß. Die größere Biegezugfestigkeit des D3 (Styrolacrylat)-PCC kann den höheren Spannungsaufbau durch die größere Ettringitneubildung lediglich ausgleichen, führt jedoch nicht zu einer darüber hinausgehenden zeitlichen Verzögerung der Zerstörung der untersten Schicht.

Aus den dargestellten Vergleichen lassen sich die zu Anfang genannten Faktoren hinsichtlich ihres Einflusses auf die Sulfatbeständigkeit eines PCC im Vergleich zur kunststofffreien Referenz abschätzen.

Im untersuchten Fall der Sulfatexposition sind hydroplastifizierende Polymerdispersionen wie die hier eingesetzten Vinylacetat-Copolymere ungeeignet zur Modifizierung von Mörteln. Die chemische Unterscheidung in eher hydrophile und eher hydrophobe Polymere scheint für deren Auswirkung auf die Sulfatbeständigkeit der entsprechenden PCC nur von nachrangiger Bedeutung. Vielmehr gilt es, die Quelfähigkeit des eingesetzten Polymeren zu berücksichtigen, welche in allen Fällen zu einer früheren makroskopischen Rissbildung der PCC im Verhältnis zur jeweiligen Referenz führte.

Im Vergleich der PCC untereinander kommt dem kapillaren Saugvermögen des PCC jedoch ein höherer Stellenwert zu als der Quelfähigkeit des eingesetzten Polymeren. Abgesehen vom Kapillarporenanteil scheint die Porenradienverteilung in den angeführten Beispielen kaum Einfluss auf die Sulfatbeständigkeit zu haben – weder auf Seiten der Ettringitneubildung noch bezüglich der Widerstandsfähigkeit des PCC gegen die daraus resultierenden Spannungen. Der einer Phasenneubildung zur Verfügung stehende Raum, gekennzeichnet durch das Gesamtporenvolumen, dominiert eindeutig die Biegezugfestigkeit, die ihrerseits – im Verhältnis zur Abnahme bedingt durch die Sulfatexposition selbst – nur wenig vom Zugfestigkeitsverlust des Polymeren beeinflusst wird.

Zusammenfassend ergibt sich für den Vergleich verschiedener Kunststoffe untereinander unter Ausschluss hydroplastifizierender Polymere folgendes Ranking mit abnehmendem Einfluss auf die Sulfatbeständigkeit der PCC:

- Kapillares Saugvermögen des PCC
- Quelfähigkeit des Polymeren
- Gesamtporenvolumen des PCC
- (Biege-)Zugfestigkeit des PCC
- Zugfestigkeitsverlust des Polymeren

Vergleicht man hingegen die PCC mit der kunststofffreien Referenz überwiegt bei den normalzementgebundenen Mörteln die Tatsache, dass die eingesetzten Polymere quelfähig sind, alle anderen Faktoren. Dies ist daran zu erkennen, dass durch keine der untersuchten Polymermodifizierungs-Varianten eine zeitliche Verzögerung der ersten makroskopischen Rissbildung erreicht werden konnte. Folglich gilt zu prüfen, ob sich ein ähnlicher Effekt auch bei der Polymermodifizierung von Mörteln aus HS-Zement ergibt.

4.8 Einfluss der Polymermodifizierung auf HS-zementgebundene Mörtel

Hinsichtlich der durch die Polymermodifizierung geänderten mechanisch-technologischen und strukturellen Ausgangsdaten verhalten sich die HS-zementgebundenen PCC sehr ähnlich den zuvor dargestellten normalzementgebundenen PCC. Da sich auch hier der schon angesprochene Unterschied zwischen den Vinylacetat-PCC einerseits und den acrylat-, styrolacrylat- und styrolbutadienmodifizierten PCC andererseits deutlich herausstellte, wurden die beiden Varianten D1 (Acrylat) und D5 (Vinylacetat) im weiteren Verlauf detaillierter untersucht.

Sowohl die CEM-I-HS- als auch die CEM-III-HS-PCC weisen die erwünschte Steigerung der Biegezugfestigkeit auf, hervorgerufen durch die Mitwirkung der Kunststoffkomponente am Lastabtrag. Diesen Schluss legen auch die REM-Untersuchungen nahe, die eine gute Anbindung der Polymermatrix an die Gesteinskörnung sowie deren gleichmäßige Verteilung in der Zementsteinmatrix belegen. Ebenso tritt der typische Druckfestigkeitsverlust der PCC gegenüber der kunststofffreien Referenz auf, wobei die durch die Polymermodifizierung hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen bei den CEM-III-HS-zementgebundenen Mörteln jeweils stärker ausgeprägt sind als bei den CEM-I-HS-Mörteln.

Im Vergleich der 28d-Festigkeiten liegen die CEM-III-HS-Mörtel hinter den CEM-I-HS-Mörteln zurück. Durch die verzögerte Hydratation kehrt sich das Verhältnis im Alter von 91 Tagen – also zu Beginn der Auslagerung – um, so dass die CEM-III-HS-Mörtel dann eine höhere Ausgangsfestigkeit als die CEM-I-HS-Mörtel aufweisen. Davon unabhängig haben die Acrylat (D1)-PCC stets eine größere Biegezugfestigkeit als die Vinylacetat (D5)-PCC.

Die Bilder 52 und 53 dokumentieren am Beispiel der CEM-I-HS-Mörtel den Einfluss der Polymermodifizierung auf die Porosität. Die sich anschließende Tabelle 6 fasst für diese Beispiele die Porenradienverteilung in je fünf Porenklassen zusammen.

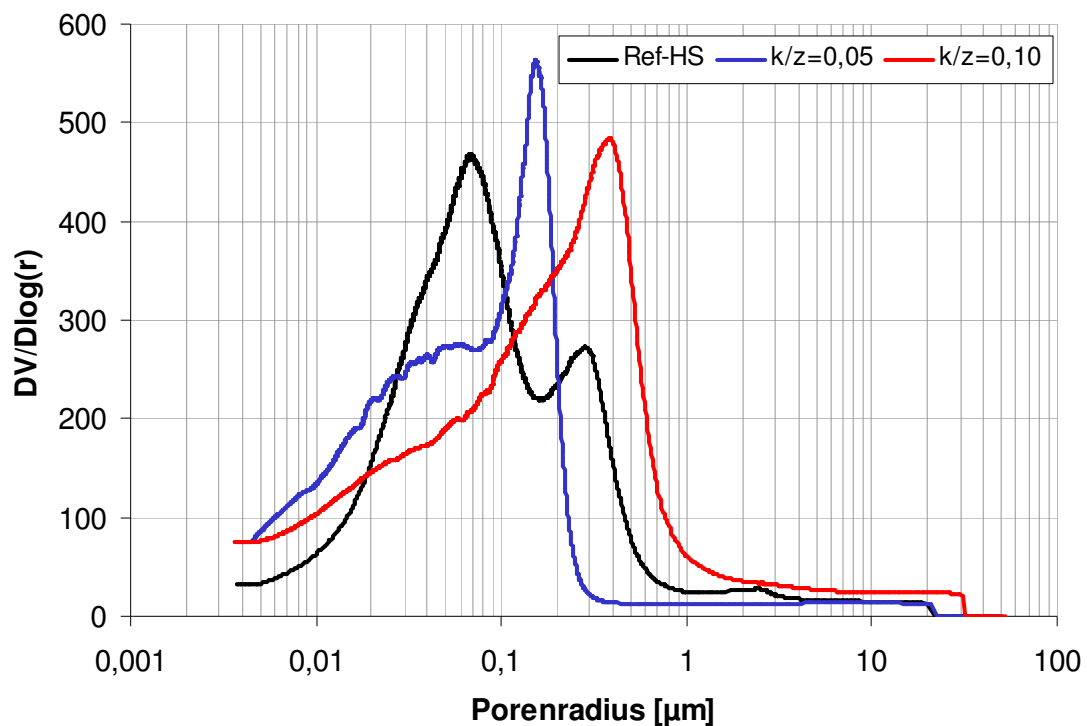


Bild 53: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D1-I-HS – Acrylat, w/z = 0,50

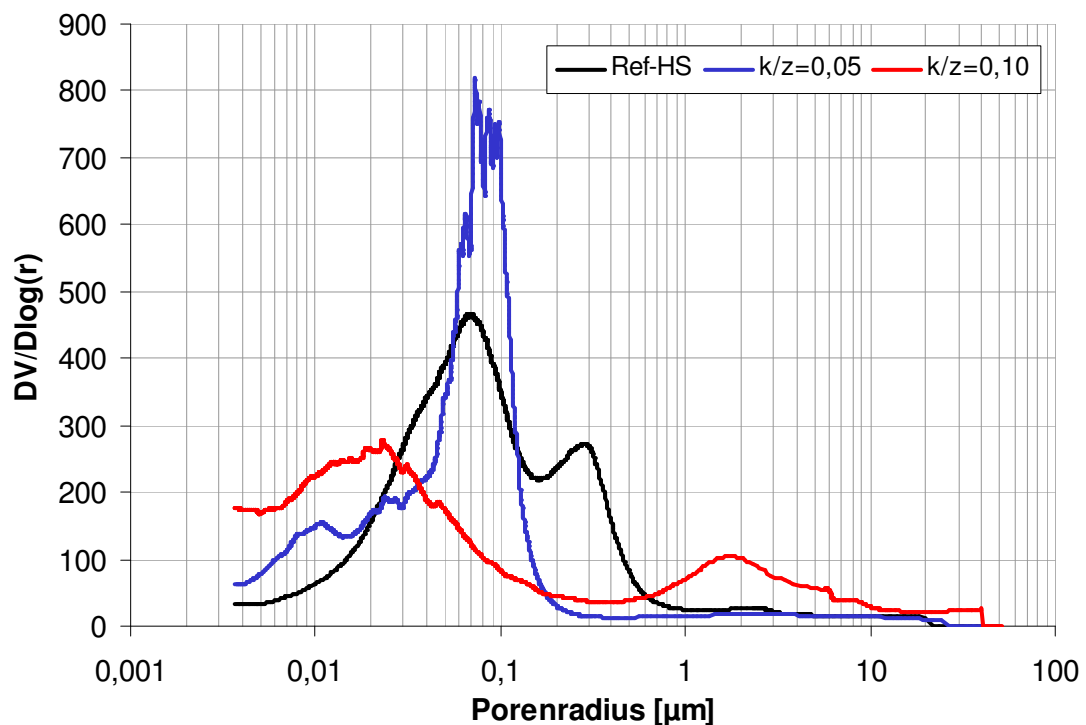


Bild 54: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung; D5-I-HS – Vinylacetat, w/z = 0,50

Tabelle 6: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
in 5%-iger Na₂SO₄-Lösung

	k/z	Porenradius [µm]				
		100-10	10-1	1-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001
Referenz	0,00	1,8	4,8	40,6	50,7	2,2
D1-I-HS-Acrylat	0,05	1,7	1,7	40,2	48,6	7,8
	0,10	2,5	6,6	59,3	26,1	5,6
D5-I-HS-Vinylacetat	0,05	1,5	3,4	21,6	65,3	8,3
	0,10	4,1	16,5	12,0	48,5	19,0

Die kunststofffreie Referenz weist im Graphen der Porenradienverteilung zwei Maxima auf, die sich in der Tabelle in den Bereichen 1 - 0,1 µm und 0,1 - 0,01 µm widerspiegeln. Ausgehend vom größeren Maximum im Bereich 0,1-0,01 µm führt wie schon bei den Normalzement-PCC auch bei den CEM-I-HS-Mörteln die Modifizierung mit einer hohen Vinylacetat (D5)-Zugabe zu einer Verschiebung der Porenradienverteilung zu größeren Poren. Dies gilt – hier nicht gesondert dargestellt – auch für die Vinylacetat (D5)-CEM-III-HS-Mörtel. Allerdings nimmt bei den Vinylacetat (D5)-CEM-I-HS-Mörtel auch der Anteil an kleineren Poren (0,01 – 0,001 µm) zu. In Bild 54 finden sich daher für diese Variante ebenfalls zwei Maxima, aber auch eine allgemein relativ breite Porenradienverteilung.

Im Gegensatz zur Modifizierung der nichtsulfatbeständigen Mörtel führt der Einsatz des höheren Kunststoffgehaltes beim Acrylat (D1) ebenso zu einer deutlichen Porenradienvergrößerung. Die Modifizierung mit k/z = 0,05 verlagert für beide PCC-Varianten ausweislich Tabelle 6 die Porenradienverteilung zu Gunsten der kleineren Poren. Der wesentliche Unterschied besteht dabei in der deutlich breiteren Verteilung des D1-I-HS-PCC gegenüber dem D5-I-HS-PCC.

Tabelle 7 listet die mittels Hg-Druckporosimetrie ermittelten Gesamtporenvolumina der Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,50 auf. Bild 55 stellt wiederum zur Abschätzung des frei zugänglichen Kapillarporenraums die prozentuale Masseänderung über die ersten 80 Tage der Auslagerung in deionisiertem Wasser am Beispiel der CC mit w/z = 0,50 und der PCC mit w/z = 0,50 und k/z = 0,05 dar.

Tabelle 7: Mittels Hg-Druckporosimetrie ermittelte Gesamtporenvolumina [%] der CC und PCC im Alter von 91 Tagen, w/z = 0,50

	Gesamtporenvolumina [%]			
	CEM-I-HS-Mörtel		CEM-III-HS-Mörtel	
	0,05	0,10	0,05	0,10
k/z				
D1 - Acrylat	12,6	15,6	8,3	12,1
D5 - Vinylacetat	12,7	12,7	14,1	14,0
Referenz	12,9		8,0	

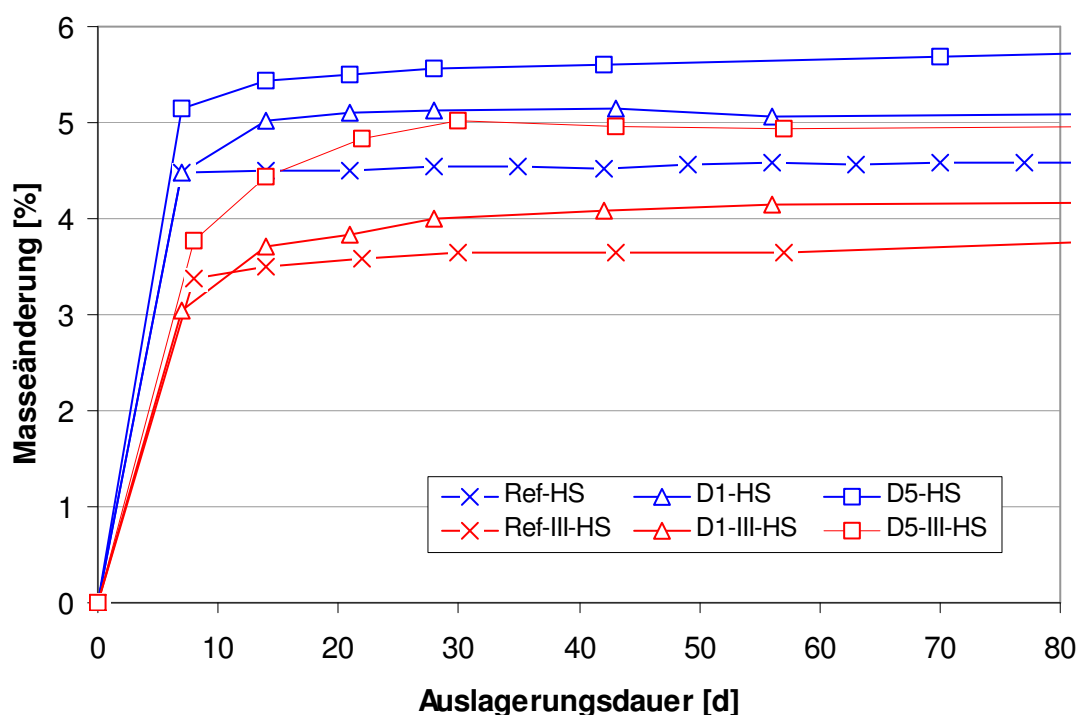


Bild 55: Masseänderung der CC-I-HS und PCC-I-HS über die Dauer der Auslagerung in deion. Wasser, w/z = 0,50, k/z = 0,05

Erwartungsgemäß weisen die CEM-III-HS-Mörtel ein dichteres Gefüge auf als die CEM-I-HS-Mörtel, gekennzeichnet durch eine deutlich geringere Wasseraufnahme und ein entsprechend kleineres Gesamtporenvolumen. Durch die Polymermodifizierung wird im Gegensatz zu den Normalzementmörteln die kapillare

Lösungsaufnahme signifikant erhöht, wobei die D5 (Vinylacetat)-PCC jeweils ein noch größeres kapillares Saugvermögen aufweisen als die D2 (Acrylat)-PCC.

Da auch bei den CEM-I-HS- und CEM-III-HS-Mörteln und –PCC makroskopische Schädigungen und Dehnungsverlauf korrelieren, kann letztgenannter erneut als Grundlage zur Beurteilung des Einflusses einer Polymermodifizierung auf die Sulfatbeständigkeit der PCC im Vergleich zur jeweiligen kunststofffreien CEM-I-HS- bzw. CEM-III-HS-Referenz dienen. Dazu stellt Bild 56 exemplarisch die CEM-I-HS- und CEM-III-HS-Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,50 und im Falle der PCC einem k/z-Wert von 0,05 dar.

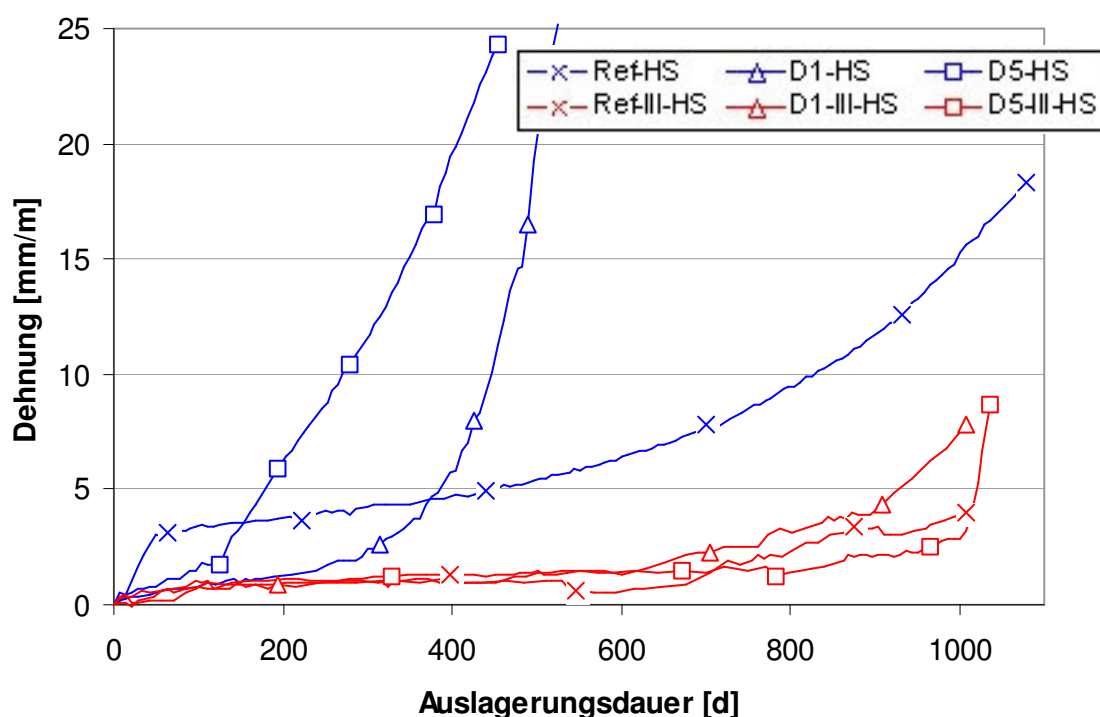


Bild 56: Dehnung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, w/z = 0,50, k/z = 0,05 bei den D1 (Acrylat)-HS-PCC und den D5 (Vinylacetat)-HS-PCC

Im Vergleich zum Normalzement erfährt der CEM-I-HS-Referenzmörtel eine markant stärkere Anfangsdehnung, welche die entsprechenden PCC nicht aufweisen, die allerdings augenscheinlich keinen Einfluss auf den Schädigungsprozess nimmt. Erneut zeigt sich der negative Effekt der Polymermodifizierung auf die

Dauerhaftigkeit der Mörtel unter Sulfatbeaufschlagung. Wie nach den vorangegangenen Ergebnisdarstellungen zu vermuten, tritt der forcierte Dehnanstieg als erstes beim Vinylacetat (D5)-PCC auf, gefolgt vom Acrylat (D1)-PCC, jedoch nur mit verhältnismäßig geringem Zeitversatz. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Normalzemente, bei denen die Modifizierung mit D1 (Acrylat) die Zeit bis zum Beginn des Steilastes im Vergleich zur nicht modifizierten Referenz nur minimal verkürzt hatte, im Vergleich zur Vinylacetat (D5)-Modifizierung hingegen eine deutliche Verbesserung darstellte. Auffällig ist zudem, dass die Steigung der forcierten Dehnung beim D1 (Acrylat)-I-HS-PCC am größten ist. Das legt den Schluss nahe, dass die erwartete Rissstopperfunktion des Kunststoffs nicht aktiviert werden konnte.

Die Polymermodifizierung scheint auf die CEM-III-HS-Mörtel eine ähnliche Wirkung zu haben. Diese lässt sich allerdings aufgrund der bereits erwähnten großen Streuung der Einzelergebnisse nur tendenziell erkennen. Bei allen drei CEM-III-HS-Varianten weisen vier von fünf Proben im untersuchten Zeitraum kaum einen Dehnungszuwachs auf. Lediglich eine Probe erfährt in relativ kurzer Zeit einen so großen Dehnungszuwachs, dass der dargestellte Mittelwert ebenfalls einen Steilanstieg zeigt.

Die erläuterten Zusammenhänge treffen ebenso auf die anderen w/z- und k/z-Wert-Kombinationen zu. Wie bei den Normalzementen verstärkt sich der dargestellte Effekt der Polymermodifizierung mit steigendem k/z-Wert und sinkendem w/z-Wert; der wesentliche Unterschied liegt in der markant kürzeren Zeit bis zur Erstrissbildung durch die Modifizierung mit D1 (Acrylat).

Die strukturellen Veränderungen über die Auslagerungsdauer zeichnen für die CEM-I-HS- und CEM-III-HS-zementgebundenen PCC prinzipiell das gleiche Bild wie für die Normalzementmörtel in Bezug auf den Zusammenhang zwischen Phasen-neubildung, mikroskopischer Rissbildung und makroskopischem Schädigungsverlauf.

Die energiedispersiven Röntgenmikroanalysen bestätigen, dass sich die zuvor für die kunststofffreien Referenzmörtel getroffene Unterscheidung der Schadminerale in Ettringit für die CEM-III-HS-Mörtel und Gips für die CEM-I-HS-Mörtel bei den entsprechenden PCC fortsetzen.

Bild 57 stellt daher die mit Hilfe der XRD ermittelten Ettringit- bzw. Gipsneubildung über die Auslagerungsdauer am Beispiel der CEM-I-HS- und CEM-III-HS-Mörtel mit einem w/z-Wert von 0,50 und im Falle der PCC einem k/z-Wert von 0,05 dar.

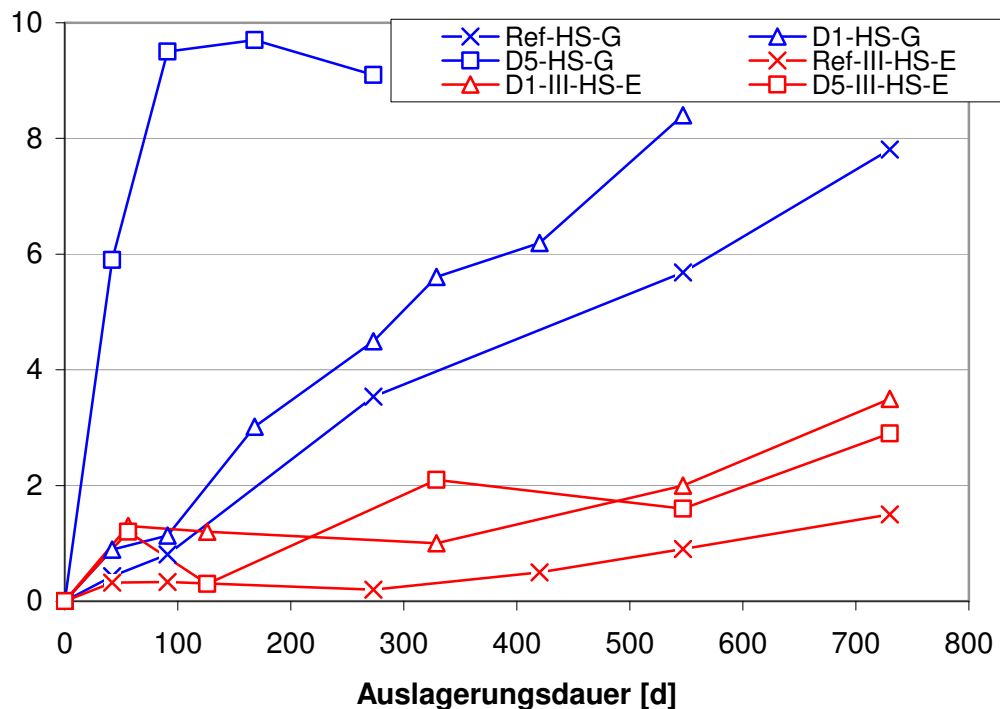


Bild 57: normierte Ettringitneubildung der Probekörper über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, w/z = 0,50, k/z = 0,05 bei den D1 (Acrylat)-HS-PCC und den D5 (Vinylacetat)-HS-PCC; E = Ettringit; G = Gips

Im Vergleich bildet sich bei den CEM-I-HS-PCC deutlich mehr Gips als neuer Ettringit bei den CEM-III-HS-PCC entsteht. Wie schon bei den Normalzementen weist der D5 (Vinylacetat)-I-HS-PCC die größte Phasenneubildung über die kürzeste Auslagerungsdauer auf, woraus ohne eine entsprechende Verbesserung der strukturellen Parameter die zuvor dargestellte kurze Zeit bis zur ersten makroskopischen Rissbildung resultiert.

Der stetige Gipszuwachs beim D1-I-HS-PCC führt offenkundig zu einem ausreichend größeren Spannungsaufbau gegenüber der CEM-I-HS-Referenz, so dass bei in etwa

gleich großem Gesamtporenraum sowie einer nahezu gleich großen Biegezugfestigkeit der beiden Mörtel der D1-I-HS-PCC entsprechend früher die Erstrissbildung erfährt.

Ebenso wie der Dehnverlauf weisen auch die Ergebnisse der quantitativen Phasenbestimmungen bei den CEM-III-HS-PCC eine hohe Streuung auf, so dass wie bereits erwähnt nur tendenzielle Aussagen möglich sind. Wesentlich ist die Feststellung, dass durch die Polymermodifizierung eindeutig mehr Ettringit entsteht als in den rein zementgebundenen CEM-III-HS-Mörteln und dies in Kombination mit den geänderten strukturellen Ausgangsparametern die Sulfatbeständigkeit negativ beeinflusst.

Zusammenfassend wirkt sich eine Polymermodifizierung in jedem untersuchten Fall negativ auf die Dauerhaftigkeit der CEM-I-HS- und CEM-III-HS-Mörtel unter Sulfatbeaufschlagung aus. Hierfür ist augenscheinlich in erster Linie das signifikant höhere kapillare Saugvermögen der PCC verantwortlich, wobei die Quellfähigkeit aller eingesetzten Polymere diesen Effekt noch intensiviert. Prinzipiell stimmen folglich die Ergebnisse zur Polymermodifizierung von hochsulfatbeständigen und Normalzementmörteln überein. Welchen Einfluss hierbei die Gesteinskörnung hat, zeigt der nachfolgende Vergleich mit den gesteinskörnungsfreien, teilweise kunststofffreien und teilweise polymermodifizierten Zementsteinen.

4.9 Besonderheiten der gesteinskörnungsfreien Zementsteinproben

Allgemein ist die Biegezug- und Druckfestigkeit der Zementsteinproben geringer als die der jeweiligen Mörtelproben. Dies spiegelt sich auch in den jeweiligen prozentualen Gesamtporenvolumina der Polymerzementsteine - zusammengestellt in Tabelle 8 – wider, die gegenüber den PCC deutlich größer sind. Bezüglich der Verbesserung der Biegezugfestigkeit durch die Polymermodifizierung ergibt sich die gleiche Reihenfolge wie bei den PCC.

Tabelle 8: Mittels Hg-Druckporosimetrie ermittelte Gesamtporenvolumina [%]
der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine
im Alter von 91 Tagen

	Gesamtporenvolumina [%]			
w/z	0,40		0,50	
k/z	0,05	0,10	0,05	0,10
D1 - Acrylat	17,3	19,7	29,4	31,5
D2 – Vinylacetat	13,3	14,9	28,3	27,6
D3 – Styrolacrylat	19,9	19,2	27,5	28,3
D4 - Acrylat	17,0	17,8	23,0	25,7
D5 - Vinylacetat	16,4	12,3	21,7	28,8
D6 – Styrolbutadien	18,3	19,3	24,1	23,8
Referenz	12,4		29,5	

Die Styrolacrylat (D3)-modifizierten Proben weisen auch hier tendenziell die größten Gesamtporenvolumina auf. Abweichend von den PCC liegen auch die D1 (Acrylat)-Zementsteine diesbezüglich im oberen Wertebereich.

Hinsichtlich der Porenradienverteilung der jeweiligen Polymerzementsteine im Vergleich zur Zementsteinreferenz zeichnet sich ein ähnliches Bild wie beim Vergleich der PCC mit den CC. Einzig die beiden Acrylat-Zementsteine D1 und D4 weisen durch die Modifizierung mit hohem Kunststoffgehalt eine Porenradienverschiebung zu größeren Poren auf, wie aus Bild 58 am Beispiel der D1 (Acrylat)-Zementsteine mit w/z = 0,50 ersichtlich ist.

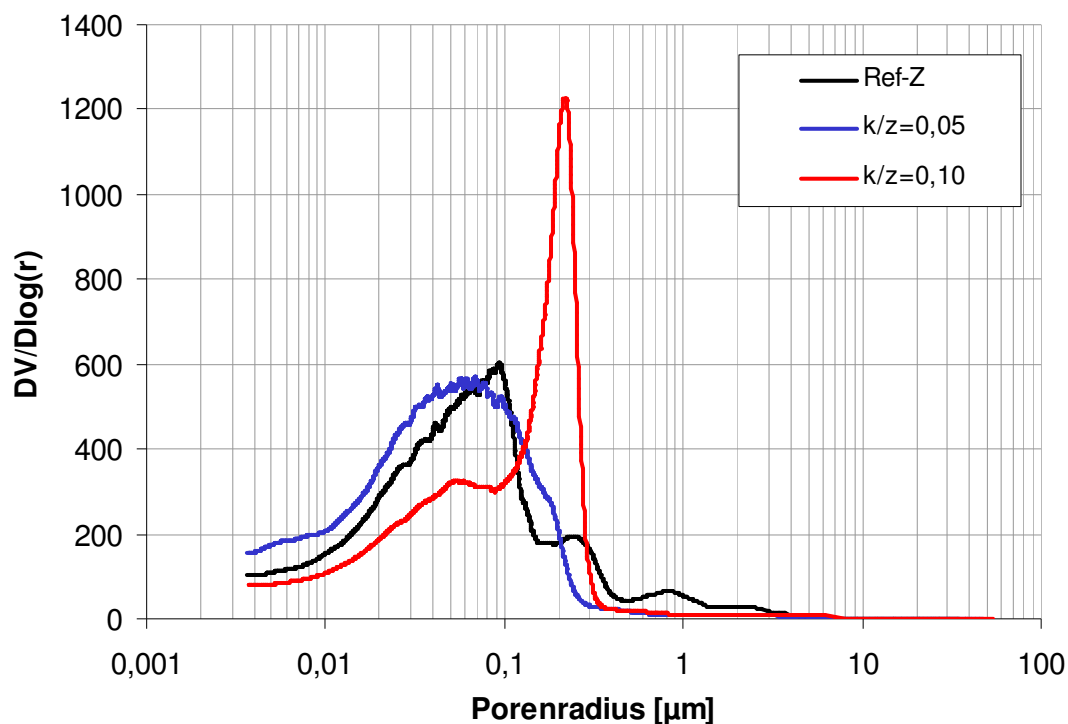


Bild 58: Porenradienverteilung der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine vor der Auslagerung in 5%-iger Sulfatlösung; D1 (Acrylat), $w/z = 0,50$

Auffällig ist hierbei die relativ enge Verteilung im Bereich der größeren Poren im Vergleich zur Zementsteinreferenz. Dies spiegelt sich auch im kapillaren Saugvermögen wider, abzulesen an der prozentualen Masseänderung über die ersten 30 Tage der Auslagerung in deionisiertem Wasser, in Bild 59 dargestellt am Beispiel der Zementsteine mit $w/z = 0,50$ und $k/z = 0,10$. Trotz der Porenradienverteilung zu größeren Poren liegt die kapillare Wasseraufnahme der Acrylat (D1)-Zementsteine nur marginal über der der Referenz.

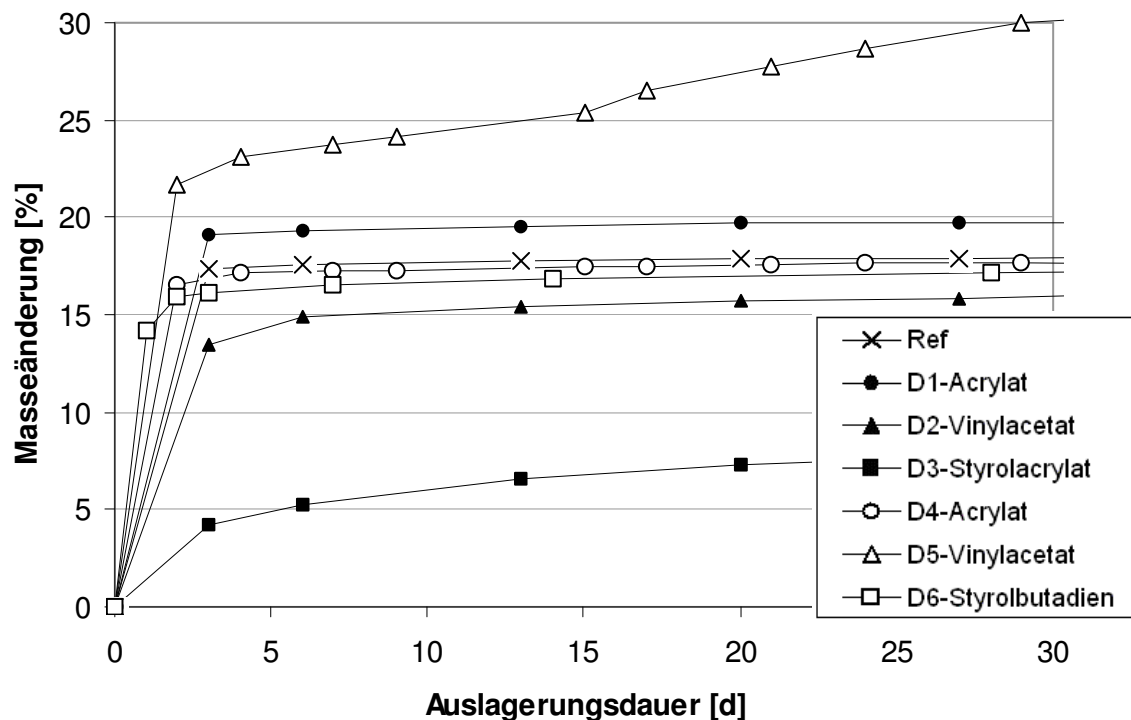


Bild 59: Masseänderung der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in deion. Wasser, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Hier liegen die Acrylate eher im Mittelfeld, während die D3 (Styrolacrylat)-Zementsteine eine sehr geringe kapillare Wasseraufnahme und die D5 (Vinylacetat)-Zementsteine wie auch im Fall der PCC das größte kapillare Saugvermögen aufweisen. Auffällig ist weiterhin, dass die D5 (Vinylacetat)-Zementsteine auch bei Lagerung in deionisiertem Wasser nach 40 Tagen noch keinem Endwert der Massezunahme entgegenstreben, obwohl das Gesamtporenvolumen in etwa dem der Referenz entspricht. Diese anhaltende stetige Massezunahme nach einem vergleichsweise langen Zeitraum ist auf das ausgeprägte hydroplastifizierende Verhalten des Kunststoffs zurückzuführen, das durch die geringe Probenkörperabmessung und den - auf das Gesamtvolumen bezogen - deutlich größeren Kunststoffgehalt entsprechend stärker zu Tage tritt.

Die strukturellen Veränderungen der Zementsteine über die Auslagerungsdauer zeigen im Hinblick auf den Zusammenhang und die gegenseitige Beeinflussung von Phasenneubildung und Rissentstehung sowie –wachstum keine Unterschiede zu den PCC.

Wie zuvor laufen auch hier makroskopische Schädigung und Dehnung zeitlich konform, so dass die grundsätzliche Beeinflussung der Dauerhaftigkeit der Zementsteine durch die Polymermodifizierung wiederum am Vergleich der Dehnverläufe beurteilt werden kann.

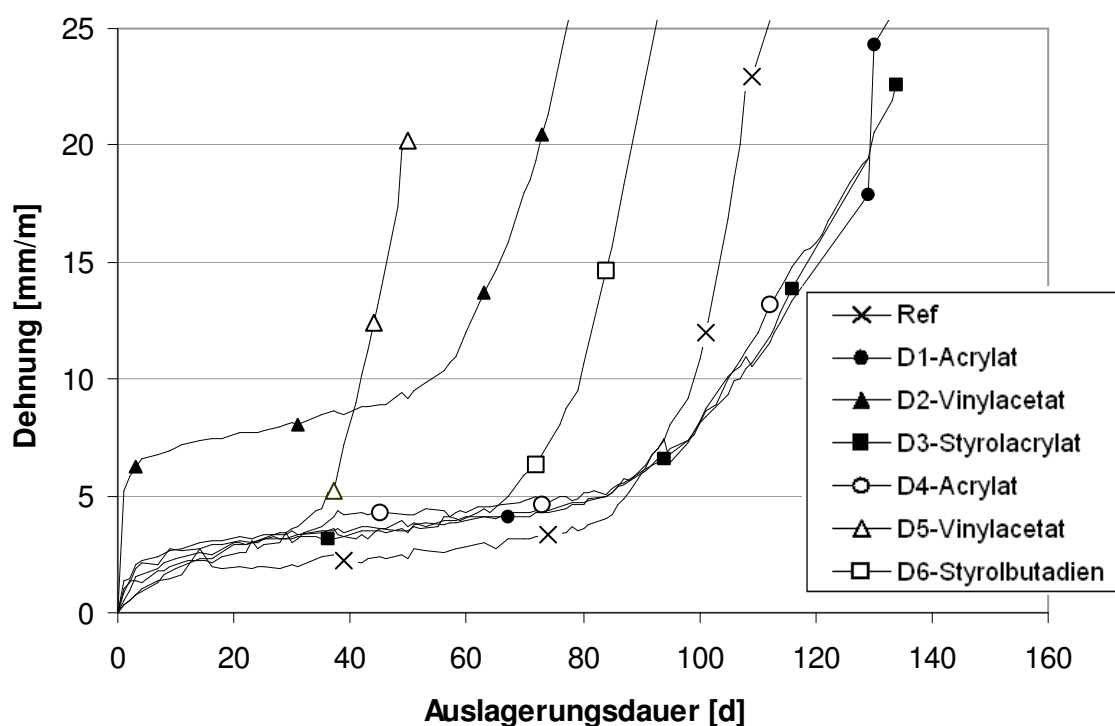


Bild 60: Dehnung der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, w/z = 0,50, k/z = 0,05

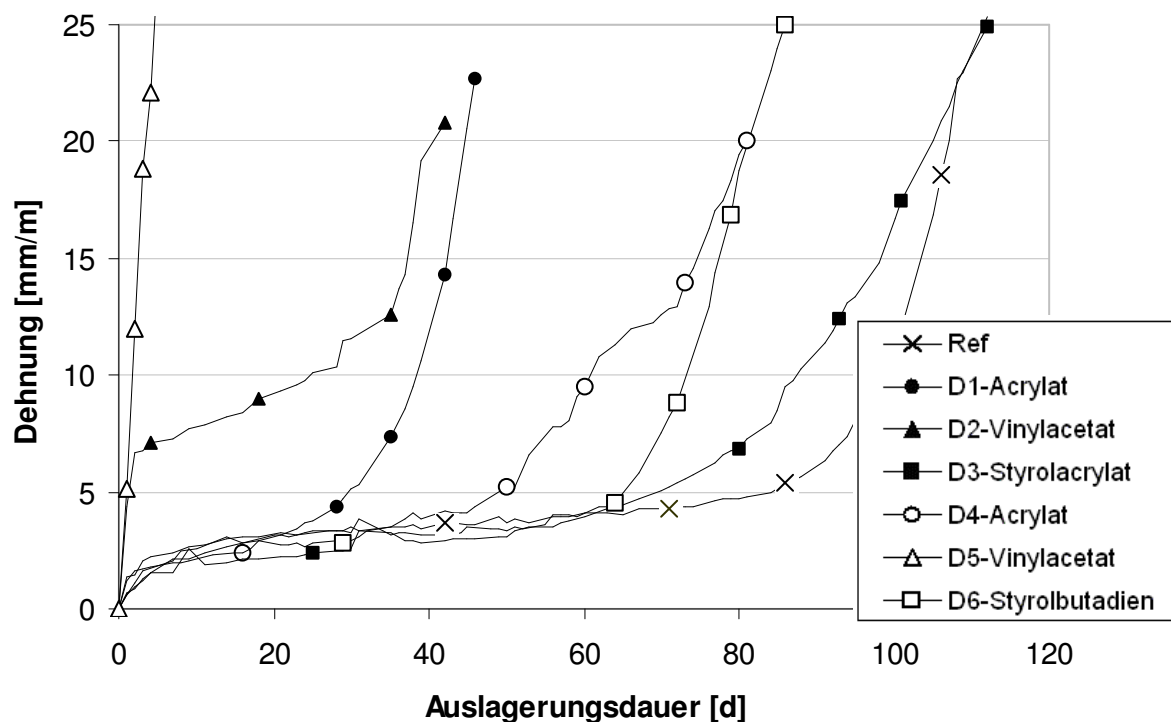


Bild 61: Dehnung der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Erwartungsgemäß fallen die Polymerzementsteine im Vergleich zu den PCC deutlich früher der Schädigung durch die Ettringitneubildung anheim. Dies ist auf die Kombination aus größerem kapillaren Saugvermögen und geringerer Festigkeit zurückzuführen. Hinzu kommt, dass die geringere Probengröße diesem Effekt zusätzlich Vorschub leistet. Auch die Wirkung der jeweiligen Polymere kommt stärker zum Tragen, da bei gleichem k/z -Wert durch den Wegfall der Gesteinskörnung in Summe entsprechend mehr Kunststoff in der Probe vorhanden ist.

Wie bei den Mörteln fallen unabhängig vom w/z - und k/z -Wert zuerst die Vinylacetat-Zementsteine aus. Ebenfalls übereinstimmend mit den Mörteln folgen bei geringem Kunststoffgehalt die Styrolbutadien-Zementsteine. Den Abschluss bilden der Referenzzementstein sowie Acrylat- und Styrolacrylat-Zementsteine, deren forcierter Dehnanstieg zeitgleich beginnt. Die Polymermodifizierung durch die Acrylate D1 und D4 sowie das Styrolacrylat D3 resultiert auch bei den Zementsteinen in einer geringeren Steigung des Steilastes. Bedingt gilt dies auch für den höheren Kunststoffgehalt, allerdings beginnt die forcierte Dehnung bei diesen

Mischungsvarianten, insbesondere bei den Acrylat-Zementsteinen, deutlich früher als die der Referenz, so dass die geringere Neigung des Steilastes nahezu ohne Bedeutung für die Dauerhaftigkeit der Zementsteine ist.

Dass es sich unabhängig von der Zugabe einer Gesteinkörnung um eine schichtweise Zerstörung der Probe handelt, visualisiert das Bild 62.

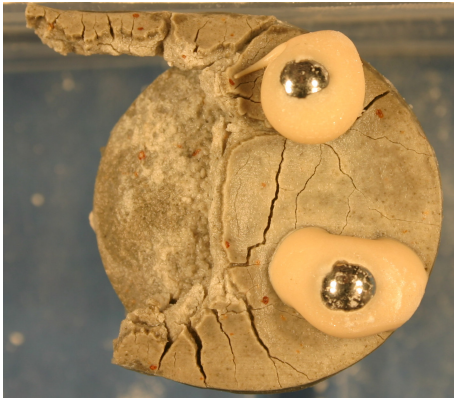


Bild 62: Unterseite einer Zementsteinprobe nach 29 Tagen Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, D2 (Vinylacetat)-Zementstein, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Während die erste Schicht quasi abgeschält wird, ist die darunter zum Vorschein kommende Fläche (links in Bild 62) noch frei von sichtbaren Rissen.

Die für die Mörtel getroffene Differenzierung hinsichtlich der für die Schädigungen verantwortlichen Phasen Neubildungen in Gips und Ettringit trifft ebenso auf die Zementsteinproben zu. Die Kurvenverläufe der Polymerzementsteine zeichnen im Allgemeinen ein ähnliches Bild wie die der PCC, wie aus Bild 63 ersichtlich ist.

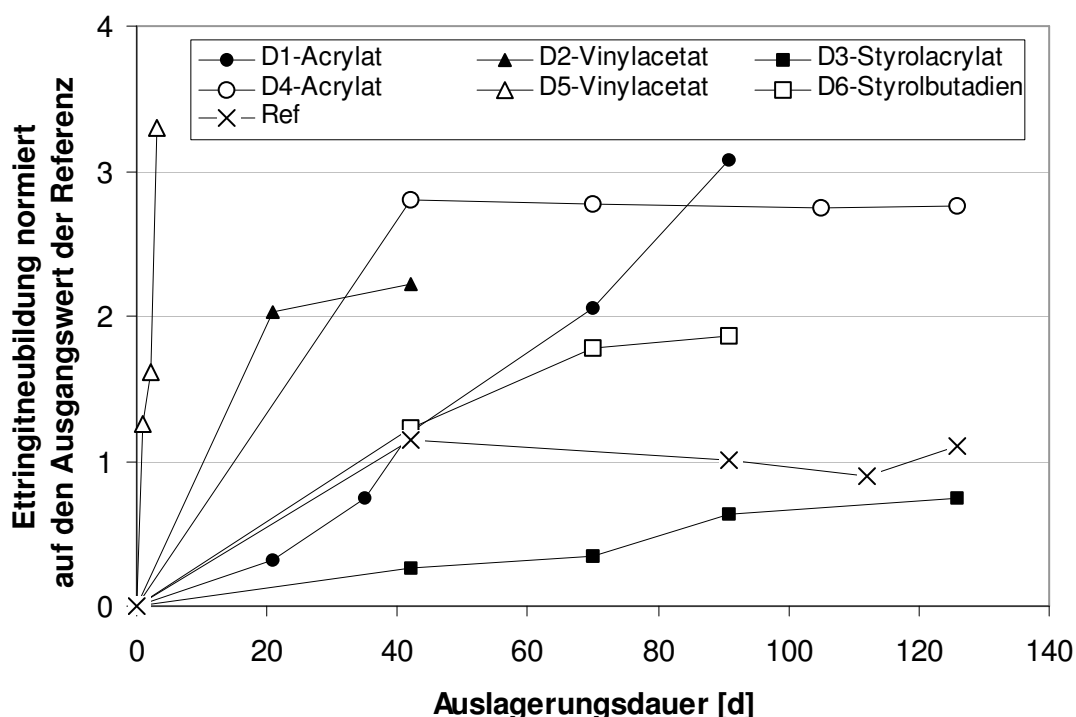


Bild 63: normierte Ettringitneubildung der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Zumeist nimmt der Ettringitgehalt über die Auslagerungsdauer stetig bis zum Erreichen des Maximalwertes zu, der mit dem forcierten Dehnanstieg und der Zerstörung der Proben einhergeht. Eine Ausnahme bildet hier der D4 (Acrylat)-Zementstein, bei dem das Erreichen des maximalen Ettringitgehalts zwar zeitlich mit dem Beginn des forcierten Dehnanstiegs korreliert, die Zerstörung der ersten Schicht jedoch signifikant hinausgezögert wird ohne zusätzliche messbare Phasenneubildungen in der untersten Schicht. Zudem weisen die beide Acrylat-Zementsteine im Gegensatz zu den entsprechenden PCC eine sehr große Ettringitneubildung auf, während sich die Styrolacrylat-Zementsteine diesmal im unteren Bereich bewegen.

Zusammenfassend findet sich der wesentliche Unterschied zwischen PCC und Polymerzementsteinen in der Modifizierung mit den Acrylatdispersionen D1 und D4. Diese scheinen auf die Zementsteinmatrix einen eher negativen Effekt hinsichtlich deren Sulfatbeständigkeit zu haben. Im Allgemeinen können verschiedene Gründe für die unterschiedliche Sulfatbeständigkeit von Mörtel- und Zementsteinproben zum

Tragen kommen. So fehlt im Zementstein im Vergleich zum Mörtel die Rissstopperfunktion der Gesteinskörnung. Zudem verringert sich im Mörtel summarisch der kapillar aktive Querschnitt, da dieser auf den Zementstein bzw. im Fall einer Polymermodifizierung auf die Comatrix beschränkt ist. Die angeführten möglichen Gründe für die bessere Sulfatbeständigkeit eines Mörtels gegenüber einer Zementsteinprobe sonst gleicher Zusammensetzung treffen auf alle untersuchten Varianten zu und können den grundsätzlich beobachteten kürzeren Zeitraum bis zum Einsetzen der forcierten Dehnung der Zementsteine im Vergleich zu den jeweils zugehörigen Mörteln erklären. Dies dürfte jedoch die Reihenfolge der PCC untereinander nicht beeinflussen. Die Acrylat-Zementsteine D1 und D4 weisen jedoch eine im Vergleich zu den anderen Polymerzementsteinen besonders geringe Sulfatbeständigkeit auf, während die Acrylat-PCC im Vergleich zu den anderen PCC eher eine hohe Sulfatbeständigkeit zeigen. Folglich lässt sich das eher positive Gesamtergebnis der entsprechend modifizierten PCC auf einen besonders günstigen Einfluss auf die Phasengrenzfläche zwischen Gesteinskörnung und Zementsteinmatrix zurückführen.

Die für die PCC aufgestellte Wichtung der Eigenschaftsänderungen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Dauerhaftigkeit der jeweiligen PCC unter Sulfatbeaufschlagung bestätigt sich bei den entsprechend modifizierten Zementsteinen. Lässt man die Vinylacetat-Zementsteinen außer Acht, trägt im Wesentlichen das kapillare Saugvermögen gekoppelt mit der allen untersuchten Polymeren gemeinsamen Quellfähigkeit zur Ettringitneubildung und der daraus resultierenden Schädigung des PCC bei. Dem gegenüber stehen das Gesamtporenvolumen und die Festigkeit der umgebenden Matrix, die ihrerseits wiederum reziprok proportional von der Porosität beeinflusst wird. Es dominiert allerdings auch bei den Zementsteinen der positive Effekt eines größeren Gesamtporenvolumens den daraus resultierenden negativen Effekt der geringeren Zugfestigkeit, da diese lediglich die Steigung des Steilastes - also das Verhalten nach Auftreten der ersten makroskopischen Risse - beeinflusst, die Erstrissbildung und damit die beginnende Zerstörung der Probe jedoch nicht wesentlich verzögern kann.

5 Diskussion

Die dokumentierten auslagerungsunabhängigen Eigenschaftsänderungen der Mörtel durch die Polymermodifizierung fügen sich in das allgemein beschriebene Bild der Auswirkungen einer solchen Modifizierung ein. Dadurch, dass bei allen ausgewählten Dispersionen die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) unterhalb der zu erwartenden Hydratationstemperatur liegt, konnten auch alle PCC-Varianten – belegt durch die entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen – dem Gefügetyp c nach Schorn zugeordnet werden, das heißt, alle PCC weisen eine geschlossene Zementstein- sowie eine geschlossene Polymermatrix auf. Letztere koppelt zudem an die Gesteinskörnung an. Die Biegezugfestigkeitssteigerungen gegenüber den kunststofffreien Referenzmörteln belegen die resultierend aus diesem Gefügetyp erwartete Mitwirkung der Polymere am Lastabtrag.

Ein Zusammenhang, wie er in Konietzkos Untersuchungen zwischen niedrigerer MFT und höherer Festigkeit zu finden ist, trifft auf die hier analysierten PCC nicht zu. Allerdings kristallisiert sich ein wesentlicher Unterschied in den Ergebnissen der Vinylacetat-PCC einerseits und den Acrylat-, Styrolacrylat- und Styrolbutadien-PCC andererseits heraus. Bei den Vinylacetat-PCC dominiert der k/z -Wert den w/z -Wert, während dies bei der anderen Gruppe umgekehrt ist. Das bedeutet, dass der Einfluss der Vinylacetat-Dispersionen die sonstigen zementchemischen Faktoren überwiegt.

In der Literatur wird häufig über die unzureichende Verseifungsbeständigkeit von Vinylacetaten in alkalischem Milieu berichtet, wobei dies vornehmlich auf Homopolymerisate zutrifft. Im vorliegenden Fall kann dies jedoch aufgrund der durchgeführten Infrarotspektroskopien als Hauptversagensmechanismus ausgeschlossen werden. Da sich die Differenzierung zwischen den Vinylacetat-PCC einerseits und den übrigen PCC andererseits auch in den auslagerungsbegleitenden Messungen, besonders bei Modifizierung mit hohem Kunststoffgehalt, fortsetzt, werden die Vinylacetate und ihre Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit der PCC unter Sulfateinwirkung hier getrennt von den anderen Polymerdispersionen betrachtet.

Die Vinylacetat-PCC weisen unter Sulfatbelastung stets die kürzeste Zeit bis zum Beginn der makroskopischen Schädigung sowie zumeist die größte Ettringitneubildung innerhalb sehr kurzer Zeit auf. In diesem Fall liegt also eine direkte Korrelation zwischen Ettringitneubildung und Schadensausmaß, gemessen

an der Dehnung der Proben, vor. Eine weitere Besonderheit der Vinylacetat-Dispersionen ist durch deren niedrigen pH-Wert gegeben. Dieser wird häufig auch als Einflussfaktor auf die Ettringitbildung beziehungsweise die Stabilität des Ettringits diskutiert. Dabei sollen sich pH-Werte zwischen 9,0 und 12,5 besonders begünstigend auf die Ettringitbildung auswirken. Darüber und darunter sei Ettringit nicht oder nur wenig stabil.

Auch wenn diese Diskussion im Allgemeinen überflüssig erscheint, da in den eigenen Untersuchungen Ettringit zweifelsfrei auch nach kurzer Auslagerungsdauer in nicht karbonatisiertem Mörtel nachgewiesen wurde, könnte im Hinblick auf den Einfluss der Vinylacetat-Dispersionen ein Zusammenhang zwischen niedrigem pH-Wert und großer Ettringitneubildung vermutet werden. Dem widersprechen jedoch die folgenden Erläuterungen. Dimmig stellt nach circa einem Tag keinen Unterschied mehr zwischen den durchschnittlichen pH-Werten der Porenlösungen von kunststofffreien und polymermodifizierten Mörteln fest, so dass ein niedrigerer pH-Wert an sich für die Ettringitneubildung während der Auslagerung auszuschließen ist. Zudem fanden Deng Min und Tang Mingshu einen Zusammenhang zwischen hohem pH-Wert und großem Schädigungspotential.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass durch den niedrigeren pH-Wert der Dispersion der primäre Ettringit stabiler sein könnte und insofern eine Umwandlung zu Monosulfat oder anderen mineralogisch verwandten Phasen während der Hydratation unterbleibt, wodurch wiederum ein geringeres Potential zur Ettringitneubildung im erhärteten Zementstein gegeben ist. In Bezug auf die Vinylacetat-PCC ergäbe sich dadurch allerdings eine konträre Argumentation, da diese ja gerade eine hohe Ettringitneubildung bedingen.

Allgemein widerspricht dieser These erneut der Zeitfaktor. Die Ettringitumwandlung beginnt nach in etwa zwei bis drei Tagen; berücksichtigt man die bei PCC übliche Hydratationsverzögerung verschiebt sich die beginnende Ettringitumwandlung noch weiter. Auch hier ergibt sich folglich eine Differenz zwischen der durch die Polymermodifizierung hervorgerufenen pH-Wert-Veränderung, die nach Dimmig wie bereits erwähnt nach circa einem Tag nicht mehr gegeben ist und dem genannten fraglichen Zeitpunkt der möglichen Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat nach mehr als drei Tagen. Hinzu kommt die Tatsache, dass in den vorgestellten Untersuchungen kein direkter Zusammenhang zwischen Ettringitgehalt vor der Auslagerung und Ettringitneubildung während der Auslagerung gegeben ist.

Es sei noch einmal angemerkt, dass die Ettringitneubildung der Vinylacetat-PCC zwar tendenziell am höchsten ist, die Sonderstellung dieser PCC allerdings in der Geschwindigkeit der Ettringitneubildung zu sehen ist. Diese wiederum scheint in erster Linie aus dem hydroplastifizierenden Verhalten der Vinylacetate zu resultieren. Das führt dazu, dass unter Flüssigkeitsaufnahme die Polymerketten besonders beweglich werden, was wiederum zum einen den Quellprozess vereinfacht und so zu einem Selbstverstärkungseffekt führt. Zum anderen kommt dadurch die sonst bei PCC übliche Rissstopperfunktion der Polymere vergleichbar mit den Kunststoffpartikeln unter äußerer Druckbelastung nicht mehr zum Tragen. Dies spiegelt sich in dem nahezu senkrechten Steilast der Dehnkurve wider. Weiter wirken sowohl das gerade bei hohen Kunststoffgehalten deutlich geweitete Gefüge als auch die Tatsache, dass dieser Kunststoff dann die Festigkeit des Gesamtsystems deutlich vermindert, begünstigend auf die sich gegenseitig bedingenden und beschleunigenden Prozesse der Phasenneu- und Rissbildung.

Die Festigkeitsminderung hat im Fall der Vinylacetate gegenüber dem Quellprozess den größeren Einfluss auf die deutliche Beschleunigung des Schädigungsprozesses. Dies wird beim Vergleich der Benetzbarkeit mit der Masseänderung unter Einwirkung sulfathaltiger Lösungen deutlich. Die Benetzbarkeit korreliert mit der chemischen Hydrophilie, wobei diesbezüglich keine signifikanten Unterschiede zwischen Acrylaten und Styrolacrylaten ausgemacht wurden. Dementsprechend sollten die Vinylacetate auch die höchste Quelfähigkeit aufweisen. Sowohl die Massenzunahme des Styrolbutadiens als auch die eines Acrylats sind jedoch wesentlich größer. Hier ist von einer Clusterbildung der Wassermoleküle im Vinylacetat-Polymer auszugehen, die eine weitere Lösungsaufnahme verhindert. Da die Vinylacetat-PCC dennoch den geringsten Sulfatwiderstand aufweisen, muss dies auf die durch das hydroplastifizierende Verhalten der Polymere hervorgerufene Festigkeitsreduzierung des Mörtels zurückzuführen sein.

Demnach erweisen sich diese Polymere für die Mörtelmodifizierung bei entsprechendem Einsatz der PCC als ungeeignet. Auch aus der weiteren Diskussion hinsichtlich der einzelnen Einflussparameter auf die Dauerhaftigkeit der PCC werden die Vinylacetate daher ausgeschlossen.

Unter den Acrylat-, Styrolacrylat- und Styrolbutadien-PCC sind unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Streuung der Ergebnisse keine gravierenden

Unterschiede hinsichtlich der einzelnen mechanisch-technologischen Eigenschaften der PCC festzustellen.

Auch in Bezug auf das Gefüge wirken sich diese Dispersionen gleichsinnig auf den PCC in Form einer Verschiebung der Radienverteilung in den Bereich kleinerer Poren aus. Entgegen Konietzkos Beobachtungen haben dabei jedoch die Acrylat-Dispersionen den größten Einfluss, so dass sie das Gefüge deutlich stärker verdichten als die styrolhaltigen Varianten. Allerdings geht dies mit einer breiteren Verteilung einher, während die styrolhaltigen PCC eher eine schmale Radienverteilung mit Maximum im Bereich etwas größerer Poren aufweisen. Eine weitergehende Unterscheidung der Polymerbasis in Bezug auf ihre Auswirkung auf die auslagerungsunabhängigen Mörtелеigenschaften ist hier nicht möglich.

Die Erläuterungen von Schmidt-Döhl zu den thermodynamischen Randbedingungen der Ettringitkristallisation legen den Schluss nahe, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Porenvolumens in einem engen Porenradienbereich das diesbezüglich geringste Schädigungspotential aufweist. Dies kann anhand der eigenen Untersuchungen weder gestützt noch widerlegt werden, da sich diesbezüglich kein Rückschluss auf die Menge an neugebildetem Ettringit oder den Zeitpunkt der ersten makroskopischen Rissbildung ergibt.

Zur grundsätzlichen Beurteilung einer Polymermodifizierung zementgebundener Systeme im Hinblick auf deren Sulfatbeständigkeit hat sich der Dehnverlauf, in Form der zeitlichen Einordnung des Beginns des stets auftretenden Steilastes der Kurve, als geeignet erwiesen. Hier ist eine zeitliche Korrelation zwischen beginnender makroskopischer Schädigung und der beschleunigten Dehnung gegeben. Es bestätigen sich die diesbezüglichen Aussagen von Bollmann, dass (Vor-)Schäden wie Risse und dergleichen die ettringitbedingten Schäden intensivieren.

Der Vergleich der Dehnverläufe verschiedener Temperaturen und Konzentrationen des Prüfmediums unterstützt die bereits durch eigene frühere Untersuchungen und ebenfalls durch Schmidt-Döhl getroffene Aussage, dass auch weit über den Anwendungsgrenzen der DIN 4030-1 liegende Sulfatkonzentrationen nicht zwangsläufig zu einem anderen Schädigungsmechanismus führen. Die von Sasse gefundenen unterschiedlichen Reaktionen einzelner Polymere auf Temperaturänderungen in der Prüflösung konnten nicht bestätigt werden. Auch waren offenkundig bei der gewählten geringen Prüftemperatur von 8°C die sonstigen

Bedingungen für eine Thaumasitbildung nicht gegeben, so dass die Auswertung der normalzementgebundenen PCC auf die Betrachtung der Ettringitmenge beschränkt werden konnte.

Im Vergleich der polymermodifizierten Systeme untereinander hat das kapillare Saugvermögen der PCC den größten Einfluss auf den Schädigungsverlauf unter Sulfateinwirkung. Dies bestätigt ebenfalls die von Bollmann getroffenen Aussagen, dass ein dichtes Gefüge ohne Vorschäden die Dauerhaftigkeit eines Mörtel im Hinblick auf einen äußeren Sulfatangriff am besten gewährleistet. Auch die Feststellungen, dass bei erfolgtem Sulfatzutritt ein großes Porenvolumen die unschädliche Ausdehnung von Phasenneubildungen ermöglicht und insofern zur Dauerhaftigkeit beiträgt, lässt sich entsprechend der eigenen Ergebnisse auf polymermodifizierte Systeme übertragen.

Allerdings gelten die beschriebenen Zusammenhänge, wie eingangs erwähnt, nur für den Vergleich der PCC untereinander. Stehen im Gegensatz dazu die Unterschiede von kunststofffreien zu polymermodifizierten Systeme hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der entsprechenden Mörtel unter Sulfateinwirkung zur Diskussion, rückt das Quellvermögen der eingesetzten Polymere in den Fokus der Betrachtungen. Dieses überwiegt offenkundig alle anderen Faktoren, die gegebenenfalls die Dauerhaftigkeit positiv beeinflussen könnten, so sehr, dass in Summe keines der untersuchten PCC-Systeme eine signifikante Verbesserung gegenüber den rein zementgebundenen Mörteln aufweist.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass die polymere Bindemittelmatrix vorrangig die Wassermoleküle aufnimmt, woraus lokal im Bereich der Kunststoffdomänen eine Aufkonzentration an reaktivem Sulfat resultiert. Es handelt es sich hierbei allerdings nach wie vor um eine Sulfatlösung mit einem ausreichenden Wasserangebot zur Ettringitneubildung, so dass die Aufkonzentration in einer erhöhten Ettringitbildung resultiert. Soweit könnte die Schlussfolgerung auf beide Theorien zum Bildungsmechanismus, sowohl die Lösungskristallisation als auch die topochemische Reaktion, zutreffen.

Der Vergleich zwischen Referenzmörteln und PCC hinsichtlich der Entstehungsorte der Ettringitneubildung legt jedoch den Rückschluss auf eine topochemische Reaktion nahe. Während die Ettringitneubildungen zu Beginn der Auslagerung in

Sulfatlösung in den kunststofffreien Referenzmörteln vorrangig in Poren detektiert wurden, fanden sich diese bei den polymermodifizierten Mörteln aufgrund der erläuterten lokal höheren Sulfatkonzentration stets im Bereich der Kunststoffdomänen. Diese durchziehen in allen untersuchten PCC die gesamte Zementsteinmatrix, brücken aber auch die Grenzschicht zwischen Gesteinskörnung und zementärer Bindemittelmatrix. Diese Grenzschicht weist wiederum ein erhöhtes Maß an Portlandit auf, welches zum einen den Kationentransport unterstützt und zum anderen bei einer topochemischen Reaktion mit dem eingetragenen Sulfat den größten Kristallisationsdruck aufbaut. Schlussendlich führt die Kombination dieser Faktoren zu einem signifikant geringeren Sulfatwiderstand der PCC im Vergleich zu den Referenzmörteln.

Da sich zu den betrachteten frühen Zeitpunkten der Auslagerung auch in den Referenzmörteln Ettringit gebildet hatte, dieser aber offenkundig (noch) nicht zu Schäden führte, stützen diese Untersuchungsergebnisse die Unterscheidung Malornys in schädigenden Ettringit, der über topochemische Prozesse gebildet wird, und unschädlichen Ettringit der sich nach Lösungskristallisation in größeren Poren und Haftrissen findet.

Auch die Untersuchungen zur Phasenneubildung über die Probenhöhe in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer sind eher mit dem topochemischen Bildungsmechanismus denn mit einer Lösungskristallisation zu erklären. Da mit dem ersten Eintrag der Sulfatlösung bis zum Erreichen des Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeitsaufnahme auf der Unterseite und Verdunstung an der Probenoberseite eine nahezu gleichmäßige Ettringitneubildung über die gesamte Höhe der Probe einhergeht, müsste es sich hierbei um eine globale Lösungskristallisation handeln. Entsprechend der Ausführungen von Schmidt-Döhl sind die Bedingungen für eine Kristallkeimbildung aus der Lösung heraus in einem System zusammenhängender Poren aber nicht überall gleichermaßen gegeben. Ausgehend von einer topochemischen Reaktion hingegen bilden die gleichmäßig verteilten Zementsteinbestandteile den Kristallkeim, der folglich per se überall vorhanden ist.

In diesen Ergebnissen zur Phasenneubildung über die Probenhöhe in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer findet sich auch die von Schmidt-Döhl erläuterte chemische Kinetik wieder, die er in sein Simulationsmodell eingearbeitet hat.

Zusammenfassend bestimmt die Quellfähigkeit der Polymere deren negativen Einfluss auf die Sulfatbeständigkeit der zementgebundenen Mörtel. Dieser führt selbst bei Einsatz hochsulfatbeständiger Zemente zur deutlich früher einsetzenden makroskopischen Schädigung der PCC gegenüber der kunststofffreien Referenz. Für die CEM-I-HS-Mörtel, deren Sulfatbeständigkeit auf dem Entzug der zementseitigen Reaktionspartner zur Ettringitbildung basiert, bedeutet dies eine so sehr beschleunigte bzw. vermehrte Gipsbildung, dass auch hier inakzeptabel hohe Dehnungen möglich sind.

Insofern kann aufgrund der eigenen Untersuchungsergebnisse die Empfehlung von Sasse und Rößler, die Sulfatbeständigkeit in jedem Anwendungsfall einer Polymermodifizierung zu überprüfen, nur unterstützt werden. Selbst eine nur geringe Sulfatbelastung der entsprechenden Bauteile, die bei Verwendung rein zementgebundener Betone keiner besonderen Beachtung bedürfte, kann durch die lokale Aufkonzentration im Bauteilinneren zu unerwarteten Schäden erheblichen Ausmaßes führen.

Die lokale Aufkonzentration bei anstehenden aggressiven Lösungen kann auch bei anderen korrosiven Prozessen zu einem erhöhten Schadenspotential führen. Im Falle einer Chloridbelastung beispielsweise ist die Abhängigkeit des Schadenspotentials von der Chloridkonzentration in der Porenlösung gegeben. Es könnte sich ein Szenario vergleichbar mit dem bekannten Phänomen der spritzwasserbeaufschlagten Fahrbahndeckenunterseiten von Brücken ergeben, bei dem ebenfalls – dort hervorgerufen durch Trocknungsphasen – Wasser entzogen wird, die Chloridkonzentration steigt und in der Folge die chloridinduzierte Stahlkorrosion beginnen kann. Dem gegenüber steht jedoch die geringe Größe des Chloridions im Verhältnis zum Sulfation, so dass nicht gesichert davon ausgegangen werden kann, dass die Chloridionen nicht auch in das Polymer diffundieren. Dann würde keine wesentliche Aufkonzentration der Porenlösung erfolgen.

Als weiteres Beispiel sei die in neuerer Zeit häufiger diskutierte Frage des kombinierten Sulfat-Säure-Angriffs insbesondere im Bereich der Abwasserkanäle und zugehöriger Schachtbauwerke genannt.

Es besteht folglich noch erheblicher Forschungsbedarf, besonders im Hinblick auf mögliche Lösungsansätze. Das Hauptaugenmerk sollte auf dem Einsatz nicht oder nur in sehr geringem Maße quellfähiger Polymere liegen, die im Idealfall das Kapillare Saugvermögen des PCC herabsetzen und gleichzeitig das Gesamtporenvolumen vergrößern. Eine deutlich geringere Quellfähigkeit weisen beispielsweise

Duroplaste auf, die in Form von Epoxidharz ebenfalls bereits für die Mörtelmodifizierung eingesetzt werden. In diesbezüglichen Untersuchungen von Dimmig ist die Sulfatbeständigkeit der duroplastisch modifizierten Mörtel (ECC) jedoch stets schlechter als die der PCC. Eine Erläuterung wird hierfür nicht gegeben und ist ohne weitere Daten zu den durchgeführten Untersuchungen offensichtlich auch nicht zu erkennen.

An dieser Stelle soll kurz auf eigene Untersuchungen im Rahmen eines anderen Forschungsvorhabens, das seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wurde, eingegangen werden. Dort stand die im Hinblick auf die Mörtelmodifizierung anwendungsorientierte Entwicklung spezieller Dispersionen auf Basis nachwachsender Rohstoffe im Mittelpunkt und konnte erfolgreich umgesetzt werden. Eine Besonderheit dieser Polymerdispersionen besteht in dem **Kern-Schale**-Aufbau der Kunststoffpartikel. Im Weiteren werden sie daher mit K-S-Acrylat abgekürzt. An einigen mit diesen speziellen Polymerdispersionen modifizierten Zementsteinen wurde unter anderem die Sulfatbeständigkeit im Vergleich zu den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit geprüft.

Diese Polymerzementsteine (K-S-Acrylat) weisen vergleichbare Steigerungen der Biegezugfestigkeiten wie die entsprechend modifizierten Zementsteine auf Basis handelsüblicher Polymerdispersionen. Durch den zweiphasigen Aufbau aus harter Schale und weichem Kern konnte der Druckfestigkeitsverlust im Vergleich zur nichtmodifizierten Referenz nahezu vermieden werden. Trotz des äußerst hydrophilen Charakters der Ausgangsstoffe zeigen diese Polymere ein deutlich geringeres Quellvermögen als die herkömmlichen Polymerdispersionen [119].

Der in nachstehendem Diagramm (Bild 64) dokumentierte Dehnverlauf der Proben belegt die durch das geringere Quellvermögen in Kombination mit der höheren Festigkeit deutlich verbesserte Sulfatbeständigkeit dieser speziellen Polymerzementsteine (K-S-Acrylat) sowohl gegenüber den herkömmlichen Polymerzementsteinen als auch im Vergleich zum nicht modifizierten Zementstein.

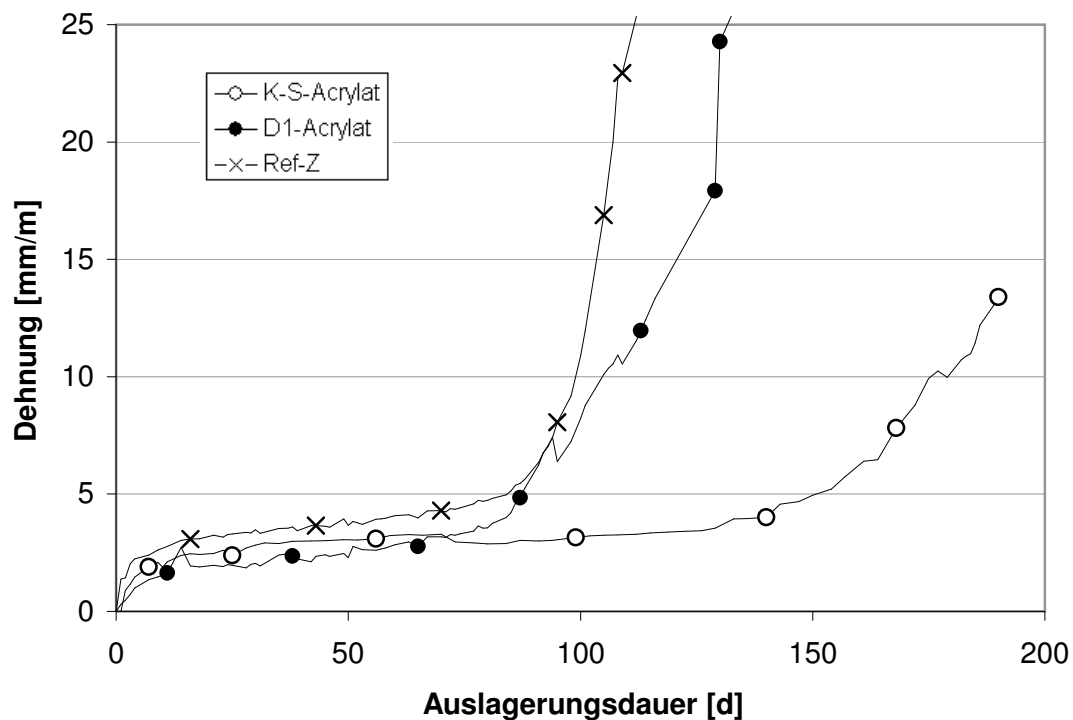


Bild 64: Dehnung der kunststofffreien und polymermodifizierten Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,05$ nach [119]

Es sei angemerkt, dass durch die eigene Herstellung dieser Dispersionen am forschenden Institut das Hilfsstoffsystem auf ein Minimum reduziert wurde. So waren beispielweise keine Konservierungsmittel nötig, da die Dispersionen stets zeitnah eingesetzt wurden. Inwiefern sich die dargestellten Eigenschaften bei industrieller Herstellung beibehalten lassen, bleibt zu prüfen.

Abschließend ist festzustellen, dass sich eine Polymermodifizierung auf die Dauerhaftigkeit zementgebundener Mörtel sowohl positiv als auch negativ auswirken kann. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag, Polymerdispersionen hinsichtlich ihrer Eignung zur Modifizierung von Mörteln unter – auch nur geringer – Sulfatbelastung im Vorfeld einschätzen zu können. Dies kann mit Hilfe des aufgestellten Rankings und der weiterführenden Erläuterungen dazu anhand weniger Kurzzeitprüfungen geschehen, woraus sich eine entscheidende Zeitersparnis gegenüber langwierigen Einzelfallprüfungen ergibt.

Darüber hinaus ergeben sich neue Diskussionsansätze zur grundsätzlichen Eignung quellfähiger Polymerdispersionen auch für die Instandsetzung anderweitig geschädigter Betonbauteile, aber auch mögliche Lösungsansätze. Diese sind unter anderem durch neue zweiphasige Polymerdispersionen auf Basis nachwachsender Rohstoffe gegeben, die zudem noch einen Beitrag zur ökologischen Nachhaltigkeit des Reparaturmörtels leisten.

6 Zusammenfassung

Als Instandsetzungsmörtel werden heute im Allgemeinen polymermodifizierte Mörtel und Betone (PCC) eingesetzt. Bei der Reprofilierung durch Stahl- und/oder Betonkorrosion hervorgerufener Schäden wird vorausgesetzt, dass das eingesetzte Instandsetzungsmaterial mindestens die gleiche Widerstandsfähigkeit aufweist wie das umgebende System. Eigene Voruntersuchungen zum treibenden Angriff auf PCC am Beispiel des Sulfattreibens zeigen, dass sich die Polymermodifizierung auch negativ auf die Dauerhaftigkeit der Mörtel auswirken kann. Die wenigen andernorts zur Sulfatbeständigkeit polymermodifizierter Mörtel durchgeführten Untersuchungen ergeben ebenfalls ein sehr uneinheitliches Bild, so dass hier erheblicher Forschungsbedarf besteht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Wichtung der durch eine Polymermodifizierung geänderten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Dauerhaftigkeit der PCC. Hierbei stehen die Porosität, getrennt nach Gesamtporenvolumen, kapillarem Saugvermögen und Porenradienverteilung, und die Festigkeit der PCC, vorrangig die (Biege-) Zugfestigkeit, im Vordergrund. Zusätzlich sind seitens des Polymers die Quellfähigkeit sowie Veränderungen des Polymers unter Sulfateinwirkung, die wiederum Einfluss auf die aufgeführten Parameter haben, zu berücksichtigen. Hier sei beispielhaft die Zugfestigkeit oder die Dehnung des Polymers genannt.

Im Hinblick auf einen äußeren Sulfatangriff sind die maßgebenden Faktoren des Betons die während der Hydratation des Zementsteins entstehenden Phasen als mögliche Reaktanden, die Gefügebildung als Transportweg für die außen anstehende Lösung sowie die sich ergebende Festigkeit, die den aus möglichen Treibreaktionen resultierenden Spannungen entgegensteht.

Besondere Bedeutung kommt dabei der Phasengrenzfläche zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix zu. Durch die größere Porosität gekoppelt mit einer höheren Konzentration an Portlandit wird der Eintrag gelöster Schadstoffe in diesen Bereich begünstigt und gleichzeitig die Festigkeit dieser Zone reduziert.

Zum Sulfattreiben veröffentlichte Forschungsarbeiten beschäftigen sich vorrangig mit Aspekten der Ettringitbildung. Neuere Untersuchungen legen den Fokus auch auf die Thaumasitbildung insbesondere bei kombiniertem Sulfat-Säure-Angriff. Zur Ettringitbildung bestehen im Wesentlichen zwei Schädigungstheorien, die Kristallwachstumstheorie und die Quelltheorie, wobei erstgenannte die meisten

Befürworter findet. Hinsichtlich des Entstehungsmechanismus wird zwischen der topochemischen Kristallbildung, der häufig eine schädigende Wirkung zugesprochen wird, und der Lösungskristallisation, die zumeist als unschädlich charakterisiert wird, unterschieden.

Zudem fließen die Zusammensetzung der Porenlösung sowie die Temperatur in die Diskussion ein. Der Gefügebeschaffenheit, insbesondere den Merkmalen der Porenstruktur, kommt hinsichtlich mehrerer Punkte erhebliche Bedeutung für das Auftreten gefügezerstörender Treibdrücke zu. Zum einen verhindert die Porenstruktur bei ausreichender Dichtigkeit die Sulfatzufuhr von außen, so dass keine Ettringitneubildung im Gefügeeinneren stattfinden kann. Zum anderen ist die jeweilige Porengröße unter der Voraussetzung, dass der zur Ettringitbildung benötigte Chemismus vorhanden ist, ein entscheidender Faktor in Bezug auf die Fragestellung nach der Möglichkeit stabilen Kristallisationswachstums und dem Schädigungspotential der entstehenden Phasen.

An diesem Punkt kann augenscheinlich eine Polymermodifizierung am effektivsten ansetzen. Neben einer im Allgemeinen verbesserten Zugfestigkeit, einhergehend mit einem Druckfestigkeitsverlust der PCC gegenüber nicht modifizierten Zementmörteln, verursacht die Polymermodifizierung im Hinblick auf die Mörtelstruktur zumeist eine geringere Gesamtporosität sowie eine Verschiebung der Porenradienverteilung zu kleineren Poren. Zudem überbrückt der polymere Bindemittelanteil bei erfolgreicher Filmbildung und ausreichend großem Polymeranteil die Grenzflächenzone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung.

Das Programm zur Prüfung des Einflusses einer Polymermodifizierung auf die Sulfatbeständigkeit zementgebundener Mörtel erstreckte sich in der vorliegenden Arbeit über sechs Dispersionen, wobei zum Teil zwei Dispersionen gleicher Polymerbasis ausgewählt wurden, um die im Vorfeld aufgestellte These, dass die Hydrophilie/Hydrophobie des eingesetzten Polymers maßgebenden Einfluss auf die Dauerhaftigkeit der entsprechenden Polymere nimmt, zu prüfen. Die Auslagerung erfolgte unter Gewährleistung eines quasi eindimensionalen Stofftransports in Anlehnung an das MNS-Verfahren bei 8°C in 5 %-iger Na₂SO₄-Lösung. Die röntgendiffraktometrischen (XRD) und energiedispersiven Mikro (EDX)-Analysen bestätigen die Eignung der gewählten Randbedingungen. So wurden als Schadminerale sowohl der rein zementgebundenen als auch der polymermodifizierten Mörtel mit Normalzement und CEM-III-HS-Zement Ettringit und nur bei Verwendung von CEM-I-HS-Zement Gips detektiert.

Durch den Einsatz der Polymerdispersionen wurde die Biegezugfestigkeit erwartungsgemäß gesteigert, einhergehend mit dem für PCC typischen Druckfestigkeitsverlust. Die Veränderungen der Porosität waren hingegen abhängig von der gewählten Polymerart sowie dem Kunststoff-zu-Zement-Verhältnis (k/z-Wert) und fielen teilweise radienverkleinernd, teilweise radienvergrößernd aus. Gleiches gilt für das Gesamtporenvolumen, wobei beide Effekte zum Teil gegenläufig sind.

Allen Dispersionen gemeinsam ist eine Zugfestigkeitsverringerung der Polymere bei Lösungsaufnahme ohne Verlust des strukturellen Zusammenhalts, gemessen an in Sulfatlösung ausgelagerten, aus den Dispersionen hergestellten freien Kunststofffilmen. Durch die Lösungsaufnahme ergeben sich zudem mehr oder minder große Einbußen der Rissstopperfunktion im Mörtel. Ebenfalls für alle PCC gegeben ist die Korrelation zwischen makroskopischer Schädigung und dem Verlauf der ermittelten Dehnung der Probekörper über die Auslagerungsdauer. So verläuft die Dehnung zu Beginn stets mit geringer Steigung und geht mit der ersten makroskopischen Rissbildung in einen Steilast über.

Die strukturellen Untersuchungen mittels Quecksilber-Druckporosimetrie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) inklusive EDX-Analyse belegen darüber hinaus den zeitlichen Zusammenhang von Phasenneubildung und sich anschließender mikroskopischer Rissbildung, der dann ein gegenseitiges Bedingen und Beschleunigen beider Prozesse folgt.

Während der Sulfatexposition dominiert die Polymerart den Schädigungsverlauf. Auch hinsichtlich der untersuchten mechanisch-technologischen und strukturellen Veränderungen finden sich sowohl vor als auch während der Auslagerung signifikante Unterschiede zwischen Vinylacetat-Copolymer-PCC einerseits und styrol- und/oder acrylatbasierten PCC andererseits. Die Vinylacetat-PCC weisen vor allem ein deutlich höheres Dehnvermögen der Polymerkomponente unter Lösungsaufnahme – häufig als hydroplastifizierendes Verhalten bezeichnet – sowie eine sehr große Menge an Schadmineralen auf, die zudem extrem schnell gebildet wird. Folglich steht dem hohen Spannungsaufbau eine geringere Festigkeit gegenüber, wodurch sich eine äußerst geringe Standzeit bis zum Einsetzen der forcierten Dehnung und der damit einhergehenden schichtweisen Zerstörung der Probe ergibt. Dieser Parameter dominiert hierbei alle anderen Einflussfaktoren.

Bei den styrol- und/oder acrylatbasierten Dispersionen hingegen bedingen sich die strukturellen und mechanisch-technologischen Änderungen der PCC gegenüber rein

zementgebundenen Mörteln und wirken sich teils gegensätzlich, teils synergetisch auf die Dauerhaftigkeit aus.

Unter Ausschluss hydroplastifizierender Polymere ergibt sich für den untersuchten Fall des Sulfatangriffs von außen folgende Wichtung der Einflussfaktoren mit abnehmendem Effekt:

- Kapillares Saugvermögen des PCC
- Quellfähigkeit des Polymeren
- Gesamtporenvolumen des PCC
- (Biege-)Zugfestigkeit des PCC
- Zugfestigkeitsverlust des Polymeren

Ob das Polymer chemisch als eher hydrophil oder eher hydrophob einzuschätzen ist, scheint von untergeordneter Bedeutung.

Dieses Ranking bezieht sich auf den Vergleich verschiedener Polymere untereinander. Im Vergleich der PCC zur kunststofffreien Referenz bestimmt die Quellfähigkeit der Polymere die Dauerhaftigkeit der PCC. Die Auswertungen der experimentellen Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass aufgrund ihrer geringen Größe vorrangig die Wassermoleküle aus der Lösung in das Polymer diffundieren, wodurch die gelösten Schadstoffe lokal angereichert und entsprechend schneller umgesetzt werden, was wiederum einen beschleunigten Transport der Gesamtlösung in den Beton nach sich zieht und folglich den Schädigungsprozess forciert.

Weitere Erkenntnisse beziehen sich auf das Sulfatreiben im Allgemeinen und untermauern die These, dass sich schädigender Ettringit vorrangig in einer topochemischen Reaktion mit den Bestandteilen der Zementsteinmatrix bildet.

Das aufgestellte Ranking ermöglicht anhand weniger Kurzzeitprüfungen die Eignung einer Polymerdispersion zur Modifizierung von Mörteln unter – auch nur geringer – Sulfatbelastung im Vorfeld einzuschätzen. Darüber hinaus ergeben sich neue Diskussionsansätze zur grundsätzlichen Eignung quellfähiger Polymerdispersionen auch für die Instandsetzung anderweitig geschädigter Betonbauteile, da der aufgezeigte Wirkmechanismus prinzipiell auf alle korrosiven Prozesse zementgebundener Systeme übertragbar ist, bei denen die lokale Aufkonzentration der

anstehenden Lösung einerseits durch das Polymer möglich ist und andererseits dann zu einem erhöhten Schadenspotential führt.

Ein möglicher Lösungsansatz besteht in der Wahl eines nicht oder nur sehr gering quellfähigen Polymers. Der Nachweis, dass bei Einsatz einer geeigneten Dispersion auch eine Verbesserung der Sulfatbeständigkeit der PCC möglich ist, erfolgte mit Hilfe neuartiger, zweiphasiger Polymerdispersionen auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die zudem noch einen Beitrag zur ökologischen Nachhaltigkeit des Reparaturmörtels leisten.

7 Literatur

- [1] Bellmann, F.: Zur Bildung des Minerals Thaumasit beim Sulfatangriff auf Beton. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2005.
- [2] Siebert, B.: Betonkorrosion infolge kombinierten Säure-Sulfat-Angriffs bei Oxidation von Eisendisulfiden im Baugrund. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2010.
- [3] Dimmig-Osburg, A.; Bode, K. A.; Flohr, A.: Dauerhaftigkeit kunststoff-modifizierter Mörtel und Betone. Beton 58 (2008); Heft 1+2, 48 - 50.
- [4] Sasse, H. R.; Rößler, G.: Sulfatbeständigkeit kunststoffhaltiger Zementmörtel. In: Korrosion nichtmetallischer anorganischer Werkstoffe im Bauwesen. Tagungsband zum Abschlusskolloquium der DFG, 20.März 1996. Karlsruhe: Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, 1996.
- [5] Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M.: Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. New York: McGraw-Hill, 3. Aufl., 2006.
- [6] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): Zement-Taschenbuch 2008, Düsseldorf: Verlag Bau + Technik GmbH, 51. Aufl., 2008.
- [7] Taylor, H.F.W: Cement Chemistry. London: Academic Press, Thomas Telford edition, 2. Aufl., 1997.
- [8] Henning, O.; Knöfel, D.: Baustoffchemie – Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten. Berlin: Verlag Bauwesen, 6. Aufl., 2002
- [9] Rehm, G.; Zimbelmann, R: Untersuchungen der für die Haftung zwischen Zuschlag und Zementmatix maßgebenden Faktoren. Technische Möglichkeiten zur Erhöhung der Zugfestigkeit von Beton. In: Schriftenreihe Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 283 (1977). 5-37.
- [10] Knoblauch, H.; Schneider, U.: Bauchemie, 5.Aufl., Düsseldorf: Werner-Verlag, 2001.
- [11] Mylius, C. R. W.: Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze. In: Acta academiae aboensis, mathematica et physica VII, 3, 1933.

- [12] Gollop, R. S.; Taylor, H. F. W.: Microstructural and micromechanical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement: paste. Cement and Concrete research, Bd. 22 (1992), 1027-1038.
- [13] Gollop, R. S.; Taylor, H. F. W.: Microstructural and micromechanical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting portland cement: ferrite composition and hydration chemistry. Cement and Concrete research, Bd. 24 (1994), 1347-1358.
- [14] Gollop, R. S.; Taylor, H. F. W.: Microstructural and micromechanical studies of sulfate attack. III. Sulfate-resisting portland cement: reactions with sodium and magnesium sulphate solutions. Cement and Concrete research, Bd. 25 (1995), 1581-1590.
- [15] Gollop, R. S.; Taylor, H. F. W.: Microstructural and micromechanical studies of sulfate attack. IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulphate solutions. Cement and Concrete research, Bd. 26 (1996), 1013-1028.
- [16] Gollop, R. S.; Taylor, H. F. W.: Microstructural and micromechanical studies of sulfate attack. V. Comparison of different slag blends. Cement and Concrete research, Bd. 26 (1996), 1029-1044.
- [17] Bollmann, K.; Stark, J.: Wie stabil ist Ettringit? In: Thesis, Wiss. Zeitschrift, Bd. 44. Weimar: Bauhaus Universität Weimar, 1998, 14-22.
- [18] Röhl-Kuhn, B.; Meyer, K.; Klobes, P.; Fritz, T.: Neue zertifizierte Referenz-Materialien für die Methode Quecksilber-Intrusion. In: Tagungsbericht der GDCh-Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2000, 37-46.
- [19] Setzer, M. J.: Entwicklung und Präzision eines Prüfverfahren zum Frost-Tausalz-Widerstand. In: wiss. Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar-Universität, Jg. 40 (1994), Heft 5-7, 87-93.
- [20] Hillemeier, B.; u.a.: Spezialbetone. In: Betonkalender 2006. Berlin: Ernst & Sohn, 519-584

-
- [21] Verbeck, G. J.: Field and laboratory studies of the sulfate resistance of concrete. In: Portland Cement Association, Research Bulletin 227 (1967), 114-124.
- [22] Hårdtl, R.: Veränderungen des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche. Schriftenreihe des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton, Heft 448, Berlin: Beuth Verlag, 1995.
- [23] Hårdtl, R.; Schießl, P.; Wiens, U.: Neue Erkenntnisse zur Wirkung von Steinkohlenflugasche in Beton. VGB Kraftwerstechnik 76 (1996), Heft 11, 953-956.
- [24] Schmidt-Döhl, F.: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe, Dissertation, TU Braunschweig, 1996.
- [25] Klopfer, H.: Wassertransport durch diffusion in Feststoffen, Wiesbaden: Bauverlag GmbH, 1973.
- [26] Konrad, A.: Abreicherung von Kohlendioxid aus Kohlendioxid-Wasserstoff-Gemischen mit aminfunktionalisierten Polymermembranen und Untersuchungen zu Transport- und Reaktionsvorgängen in Kohlendioxid-Polymer-Systemen, Dissertation, Universität Heidelberg, 2000.
- [27] Wischers, G.; Sprung, S.: Verbesserung des Sulfatwiderstandes von Beton durch Zusatz von Steinkohlenflugasche – Sachstandsbericht mai 1989 – Beton, Heft 1, 1990, 17-21 und Heft 2, 1990, 62-66.
- [28] Roy, d. M.: Mechanism of cement paste degradation due to chemical and physical factors. Rio de Janeiro: Sincicatio Nacional da Industria do Cimento. Proceedings 8th Int. Congr. Chem. Cement, Rio de Janeiro / Brasil, 1986, Vol. 1, 362-380.
- [29] Zimbelmann, R.: A contribution to the problem of cement-aggregate bond. Cement and Concrete Research, Bd. 15 (1985), Heft 5, 801-808.
- [30] Su, Z.: Microstructure of polymer cement concrete. Thesis, Delft University Press, 1995.

- [31] Rehm, G.; Diem, P.; Zimbelmann, R.: Technische Möglichkeiten zur Erhöhung der Zugfestigkeit von Beton. Schriftenreihe des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton, Heft 283, Berlin: Beuth-Verlag, 1977.
- [32] Marchand, j; Gerard, B; Delagrave, A.: Ion transport mechanisms in cement-based materials. In: Skalny. J.; Miness S. (hrsg.): Material science of concrete V. Westerville: American Ceramic Society, 1998, 307-399.
- [33] Monteiro, P. J. M.; Maso, J. C.; Ollivier, J. P.: The aggregate-mortar interface. Cement and Concrete Research 15 (1985), 953-958.
- [34] Budelmann, H.; Krauss, H.-W.: Einflüsse hochfeiner natürlicher Mineralstoffe auf Betoneigenschaften. 17. Int. Baustofftagung-Ibausil: 23.-26. Sept. 2009, Weimar, Tagungsbericht, CD-ROM und Band 1. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2009, 1-0903 bis 1-0914.
- [35] Malorny, W.: Mikrostrukturuntersuchungen zum Sulfatangriff auf Beton. Dissertation, TU Braunschweig, 1997.
- [36] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, Basel: Birkhäuser, 2000.
- [37] Locher, F. W.: Sulfatwiderstand von Zement und seine Prüfung. Zement-Kalk-Gips International 51 (1998), Heft 7, 388-398.
- [38] Bollmann, K.: Ettringitbildung in nicht wärmebehandeltem Betonen. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2000.
- [39] Lang, E.: Sulfatwiderstand von Zement – einige prüftechnische Aspekte. Beton-Information 1993, Heft 4, 44-47.
- [40] Verein deutscher Zementwerke e.V.: Tätigkeitsbericht 2003-2005. Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2005.
- [41] Berken, C.; Großkurth, K.P.: Polymermodifizierte Mörtel unter Einwirkung sulfathaltiger Lösungen. 16. Int. Baustofftagung-Ibausil: 20.-23. Sept. 2006, Weimar, Tagungsbericht, CD-ROM und Band 2. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2006, 2-0297 bis 2-0304.

-
- [42] Großkurth, K. P.; Malorny, W.: Mikrostrukturorientierte Untersuchungen zur Betonkorrosion beim Sulfatangriff. Tagungsband des DFG-Abschlusskolloquium „Korrosion nichtmetallischer anorganischer Werkstoffe im Bauwesen“, Schriftenreihe des Instituts für Massivbau und Baustofftechnologie, Karlsruhe Heft 29 (1996), 187-202.
- [43] Lea, F. M.: The chemistry of cement and concrete. Arnold, 4.Aufl., 1998.
- [44] Emanuelson, A.; Hansen, S. : Distribution of iron among ferrite hydrates. Cement and Concrete Research, Bd. 27 (1997), 1167-1177.
- [45] Metha, P. K.: Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement Concrete – Another Look. In: Cement and Concrete Research 13 (1983), 401-406.
- [46] Cohen, M. D.; Mather, B.: Sulfate attack on concrete – reseach needs. ACI Materials Journal 16 (1991), Nr. 1, 62-69.
- [47] Monteiro, P. J. M.; Kurtis, K. E.: Time to failure for concrete exposed to severe sul fate attack. Cement and Concrete Research 33 (2003), 987-993.
- [48] Seyfarth, K.; Stark, J.: Ettringitbildung im erhärteten Beton – Schadensbilder, mögliche Schadensmechanismen. Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, Bd. 44(1998), 24-32.
- [49] Thaulow, N.; Jakobsen, U. H.; Clark, B.: Composition of alkali silica gel and ettringite in concrete railroad ties: SEM-EDX and X-RAY diffraction analyses. Cement and Concrete Research, BD. 26 (1996), 309-318.
- [50] Chatterji, S.; Thaulow, N.: Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. Cement and Concrete Research, Bd. 27 (1997), 811-816.
- [51] Odler, I.; Jawed, I.: Expansive Reactons in Concrete. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, the American Ceramic Society, Inc., 1991.
- [52] Cohen, M. D.: Theories of expansion in sulfoaluminate-type expansiove cements: schools of thought. Cement and Concrete Research, Bd. 13 (1983), 809-818.
- [53] Mehta, P. K.: Mechanism of expansion associated with ettringite formation. Cement and Concrete Research, Bd. 3 (1973), 1-6.

- [54] Xie, P.; Beaudoin, J. J.: Mechanism of sulphate expansion – I. Thermodynamic Principle of Crystallization Pressure + II. Validation of Thermodynamic Theory. Cement and Concrete Research, Bd. 22 (1992), 631-640.
- [55] Johansen, V., Thaulow, N., Idorn, G. W.: Dehnungsreaktionen in Mörtel und Beton, Zement-kalk-Gips, Bd. 47 (1994), 150-155.
- [56] Köhl, H.: Zement-Chemie, Bd. III, 3. Aufl., Berlin: VEB Verlag Technik, 1961.
- [57] Kennerly, R. A.: Ettringite Formation in Dam Gallery. ACI Journal 62 (1965), 559-576.
- [58] Odler, I., Gasser, M.: Mechanism of Sulphate Expansion in Hydrated Portland Cement. Journal of The American Ceramic Society 71 (1988), Heft 11, 1015-1020.
- [59] Johansen, V.; Thaulow, N.; Skalný, J.: Betonrißbildung durch innere Reaktionen, Betonwerk+Fertigteil-Technik Jg.61 (1995) Heft 11, 56-68.
- [60] Scrivener, K.; Lewis, M.: A Microstructural and Microanalytical Study of Heat Cured Mortars and Delayed Ettringite Formation. Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Schweden 4 (1997), 4iv061 ff.
- [61] Scrivener, K.: Role of Water in the Expansion of Heat Cured Mortars. 3rd International Bolomey Workshop: Pore Solution in Hardened Cement Paste, 1998.
- [62] Johansen, V.; Thaulow, N.; Jakobson, U. H.; Palbol, L.: Heat Cured Induced Expansion. RH&H Bulletin 47, 1993.
- [63] Thaulow, N.; Jakobson, U. H.: The Diagnosis of Chemical Determination of Concrete by Optical Microscopy. RAMBOLL-Bulletin 63, 1996.
- [64] Schorn, H.: Gefügeänderungen unter Wechselwirkung von Rissebildungen aus Last und Korrosion. DFG-Abschlusskolloquium Korrosion nichtmetallischer anorganischer Werkstoffe im Bauwesen. Schriftenreihe des Instituts für Massivbau und Baustofftechnologie. Heft 29, Karlsruhe: 1996, 228-237.

-
- [65] Hime, W. G.: Delayed Ettringite Formation – A Concern for Precast Concret?. PCI-Journal 41 (1996), Heft 4, 26-30.
- [66] Reardon, E. J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. Cement and Concrete Research. Bd. 20 (1990), 175-192.
- [67] Gabrisova, A, Havlica, J.: Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. Cement and Concrete Research, Bd. 21 (1991), 1023-1027.
- [68] Chartschenko, I., Volke, K., Stark, J.: Untersuchungen über den Einfluss des pH-Wertes auf die Ettringitbildung. Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, Bd. 3 (1993), 253-258.
- [69] Chartschenko, I.: Theoretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis. Habilitationsschrift, Hochschule für architektur und Bauwesen, Weimar, 1995.
- [70] Bailey, J. E., Hampson, C. J.: the Chemistry of the Aqueous Phase of Portland Cement. Cement and Concrete Research, Bd. 12 (1982), Heft 2, 227-236.
- [71] Ottemann, J.: Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die hydraulische Erhärtung von Braunkohlen aschen und Gips-schlackenzement. Silikatechnik Bd. 2 (1951), Heft 5, 143-149.
- [72] Hampson, C. J., Bailey, J. E. : On the structure of Some Precipitated Calcium Alumino-Sulphate Hydrates. Journal of Materials Science, Bd. 18 (1983), 402.
- [73] Warren, C. J., Reardon, E. J.: The Solubility of Ettringite at 25°C. Cement and Concrete Research, Bd 24 (1994), Heft 8, 1515-1524.
- [74] Henderson, E., Turillas, X., Barnes, P.: The Formation, Stability and Microstructure of Calcium Sulphoaluminate Hydrates Present in Hydrated Cement Pastes, Using in Situ Synchrotron Energy-Dispersive Diffraction. Journal of Material Science, Bd. 30 (1995), 1856-1862.
- [75] Odler, I.; Chen, Y.: On the Delayed Expansion of Heat Cured Portland Cement Pastes and Concrete. Cement and Concrete Composites 18 (1996), 181-185.

- [76] Deng Min, Tang Mingshu: Formation and Expansion of Ettringite Crystals. Cement and Concrete Research, Bd. 24 (1994), Heft 1, 119-126.
- [77] Mulenga, D.M.: Zum Sulfatangriff auf Beton und Mörtel einschließlich der Thaumasitbildung. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2002.
- [78] Andersson, K.; Allard, B.; Bengtson, M.; Magnusson B.: Chemical Composition of Cement Pore Solutions. Cement and Concrete Research 19 (1989), Heft 3, 327-332.
- [79] Metha, P. K.: Stability of Ettringite on Heating. Journal of the American Ceramic Society, Bd. 55 (1972), Heft 1, 55-56.
- [80] Lieber, W.: Ettringit-Bildung bei höheren Temperaturen. Zement-Kalk-Gips (1963), 364-365.
- [81] Ogawa, K; Roy, D. M.: C_4A_3S Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: I. Expansion; Ettringite Stability. Cement and Concrete Research Bd. 11 (1981), 741-750.
- [82] Kalde, M.; Heinz, D.; Ludwig, U.: Schädigende späte Ettringitbildung in Zementpasten, Mörteln und Betonen. Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus Universität Weimar, Bd. 44 (1998), 35-42.
- [83] Gathemann, B; Chartschenko, I.; Stark, J.: Ettringitstabilität nach einer thermischen Behandlung. Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus Universität Weimar, Bd. 44 (1998), 45-48.
- [84] Dimmig, A.: Einflüsse von Polymeren auf die Mikrostruktur und die Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2002.
- [85] Bramehuber, W; Pierkes, R.; Wiens, U.: Einfluss der Randbedingungen auf das Prüfverfahren zum Nachweis des hohen Sulfatwiderstandes von Zement-/Flugasche-Gemischen. Ibac Abschlussbericht F 688, Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2000.
- [86] Verein deutscher Zementwerke e.V.: Tätigkeitsbericht 1996-99. Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 1999.

-
- [87] Mulenga, D. M.; Nobst, P.; Stark, J.: Praxisnahes Prüfverfahren zum Sulfatwiderstand von Mörtel und Beton mit und ohne Flugasche. Beiträge zum 37. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton am 7. und 8.10.1999 an der Bauhaus-Universität Weimar, 197-213.
- [88] Bellmann; F.; Erfurt, W.: Untersuchungen zum Schadensrisiko bei Sulfatangriff: 17. Int. Baustofftagung-Ibaustil: 23.-26. Sept. 2009, Weimar, Tagungsbericht, Band 2. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2009, 2-0305 bis 2-0316.
- [89] DIN 1045-1: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 1: Bemessung und Konstruktion Berlin: Deutsches Institut für Normung. August 2008.
- [90] DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1 Berlin: Deutsches Institut für Normung. August 2008.
- [91] DIN 4030-1: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase – Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte. Berlin: Deutsches Institut für Normung. Juni 2008.
- [92] Schorn, H.: Theoretische Vergleiche zwischen Reaktionsharzbeton, harzmodifiziertem und harzgetränktem Beton. Darmstadt: Tagungsunterlagen, IV.ICPIC, 1984, 3-10.
- [93] Schäffler, H.; Bruy, E.; Schelling, G.: Baustoffkunde – Aufbau und Technologie, Arten und Eigenschaften, Anwendung und Verarbeitung der Baustoffe, 9.Auflg.; Würzburg: Vogel-Fachbuch, 2005.
- [94] Nägele, E.W.: Dispersionsbaustoffe. Köln: R.Müller, 1989.
- [95] Ohama, Y.: Polymer-Modified Mortars and Concretes. Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology, New Jersey, USA: Noyes Publications, 1984.
- [96] Hermann, K.: Untersuchungen zur Gefügestabilität und Zur Struktur Frost-Tausalz-beanspruchter polymermodifizierter zementgebundener Betone (PCC). Dissertation, TU Braunschweig, 1998.

- [97] Konietzko, A.: Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC). Dissertation, TU Braunschweig, 1987.
- [98] Krebs, C.; Avondet, M.-A.: Langzeitverhalten von Thermoplasten – Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit. Wien: Hanse-Verlag, 1999.
- [99] Käufer, H.: Arbeiten mit Kunststoffen - Band1: Aufbau und Eigenschaften. 2.Aufl., Berlin: Springer-Verlag, 1978
- [100] Amerongen G. J.: Aufnahme und Diffusion niedermolekularer Substanzen in Hochpolymeren. Nitsche, R.; Wolf, K. A (Hrsg.):Kunststoffe - Bd. 1: Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe, Berlin: Springer-Verlag, 1962, 753-768.
- [101] Baddour, R. F.; Michaels, A. S.; Bixler, H. J.; de Filippi, R. P ; Barrie, J. A. : Transport of Liquids in Structurally Modified Polyethylene. Journal of applied polymer science, Bd. 8, 1964, 897-933.
- [102] Klopfer, H.: Die Diffusion von Wasser in Polymren, Teil I: Begriffe, Grundgesetze, Kenngrößen. Deutsche Farben-Zeitschrift, Bd. 25, 1971, 162-169.
- [103] Klopfer, H.: Die Diffusion von Wasser in Polymren, Teil II: Ein mathematisches Modell für konzentrationsabhängige Diffusionsvorgänge. Deutsche Farben-Zeitschrift, Bd. 25, 1971, 411-419.
- [104] Klopfer, H.: Die Diffusion von Wasser in Polymren, Teil III: Ergebnisse von Sorptions- und Permeations-Versuchen. Deutsche Farben-Zeitschrift, Bd. 26, 1972, 299-309.
- [105] Klopfer, H.: Die Diffusion von Wasser in Polymren, Teil IV: Beispiele für die praktische Anwendung der Theorie der Wasserdampfdiffusion. Deutsche Farben-Zeitschrift, Bd. 27, 1973, 9-17.
- [106] Vieth, W. R.: Diffusion in and through Polymers - Principles and applications. München: Carl Hanser Verlag, 1991.
- [107] Comyn, J.: Polymer Permeability. London/New York: Elsevier applied science publishers, 1986.

-
- [108] Mosizek, M.: Diffusionsvorgänge in Polymeren. GAK, 1972, 1146-1154.
- [109] Berken, C.: Transportprozesse in Kunststoffen. Diplomarbeit, TU Braunschweig, 2001.
- [110] Tubessing, K.: Mikrostruktur von PCC – Gefügeuntersuchungen an polymer-modifizierten Zementsteinen. Dissertation, TH Hamburg-Harburg, 1993.
- [111] Dimmig-Osburg, A.: Die Mikrostrukturausbildung von kunststoffmodifizierten Mörteln im frühen Stadium der Erhärtung. Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie, 27.+28.09.2007, Siegen, GDCh-Monographie Band 37, 201-209.
- [112] Gierloff, M.: Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen. Forschungsbericht 104 der Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin, 1984.
- [113] Ohama, Y.: Principles of latex modification and some typical properties of latex-modified mortars and concretes. ACI Materials Journal 84 (1987), Heft 6, 511-518.
- [114] Schorn, H.: Betone mit Kunststoffen und andere Instandsetzungsbaustoffe. Berlin: Ernst&Sohn, 1990.
- [115] Großkurth, K. P.; Konietzko, A.: Polymermorphologische Auswirkungen auf die Lastabtragung in modifizierten zementgebundenen Betonen (PCC). Beitr. Elektronenmikroskopische Direktabb. Oberfl. 21 (1988), 255.
- [116] Rostásy, F. S.: Baustoffe. Stuttgart: W.Kohlhammer, 1983.
- [117] Sasse, H. R.: Kunststoffhaltige Mörtel bzw. Betone. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton Heft 443 (1994), 223-266.
- [118] Kämpfer, W.: Durability of Polymer Modified Mortars in Sewer Pipes. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII. ICPIC, 1995, 277-283.
- [119] Berken, C.; Florescu, G.; Großkurth, K. P.; Yaacoub, E.-J.: Zweiphasige wässrige Polymerdispersionen als Additive für polymermodifizierte Mörtel und Betone (PCC) – Teil 2: Einsatz und Ergebnisse der Mörtelmodifizierung. Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie, 27.+28.09.2007, Siegen, GDCh-Monographie Band 37, 79-86.

- [120] Gao, J. M.; Qian, C.X.; Wang, B.; Morino, K.: Experimental study on properties of polymer-modified cement mortars with silica fume. Cement and Concrete Research 32 (2002), 41-45.
- [121] Zajc, A.; Korla, J.: Freeze-thaw resistance with and without de-icing salts of polymer cement concrete. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII.ICPIC, 1995, 245-250.
- [122] Ohama, Y.; Demura, K.; Kim, W. K.: Freeze-thaw durability of polymer-modified mortars using redispersible polymer powders. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII.ICPIC, 1995, 251-262.
- [123] Grube, H.; Spanka, G.; Thielen, G.: Improving the tightness of concrete against organic liquids by polymers. Oostende: Tagungsunterlagen, VIII.ICPIC, 1995, 515-520.
- [124] Ettel, W.-P.: Kunstharze und Kunststoffdispersionen für Mörtel und Betone. Düsseldorf: Beton-Verlag, 1998.
- [125] Schießl, P.; Alfes, C.; Sybertz, F.; Vannahme, S.: Verwendung von Kunststoffdispersionen als Zusatzstoff für Beton nach DIN 1045 bei Einwirkung umweltgefährdender Flüssigkeiten. Bauingenieur 68 (1993), 19-26.
- [126] Stark, J.; Dimmig, A.: Ein Beitrag zur Untersuchung der Dauerhaftigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar, Bd. 44(1998), 148-158.
- [127] Dimmig, A.; Kämpfer, W.: Untersuchungen zur Sulfatbeständigkeit kunststoffmodifizierter Mörtel (PCC). 14. Int. Baustofftagung-Ibausil: 20.-23. Sept, Weimar, Tagungsbericht, Band 2. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität, 2000, 2-0001 bis 2-0010.
- [128] Schubert, A.; Großkurth, K.P.: Entwicklung eines Modells zur homogenisierenden Beschreibung des Verformungsverhaltens von Beton unter Sulfatangriff. Abschlussbericht zum DFG-Schwerpunktprogramm 1122 „Vorhersage des zeitlichen Verlaufs von physikalisch-technischen Schädigungsprozessen an mineralischen Werkstoffen“, 2006.

- [129] DIN 1164-10: Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften. Berlin: Deutsches Institut für Normung. August 2004.
- [130] Herstellerangaben Hr. Dr. Krieger und Hr. Textor, Clariant/Celanese im telefonischen Gespräch, 15.10.2002 u.a.
- [131] DIN 18555-3: Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Festmörtel; Bestimmung der Biegezugfestigkeit, Druckfestigkeit und Rohdichte. Berlin: Deutsches Institut für Normung. September 1982.
- [132] DIN 66 133: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Berlin: Deutsches Institut für Normung. Juni 1993.
- [133] Setzer, M. J.; Heine, P.; Adolphs, J.: Quecksilberdruckporosimetrie, Kontaktwinkel und andere Eigenschaften von Zementstein bei verschiedenen Luftfeuchten. In: Tagungsbericht der GDCh-Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 2000, 27-36.
- [134] Van Brakel, J: Capillary liquid transport in pourous media. Proefschrift. Technische Hogeschool Delft, 1995.

Anhang

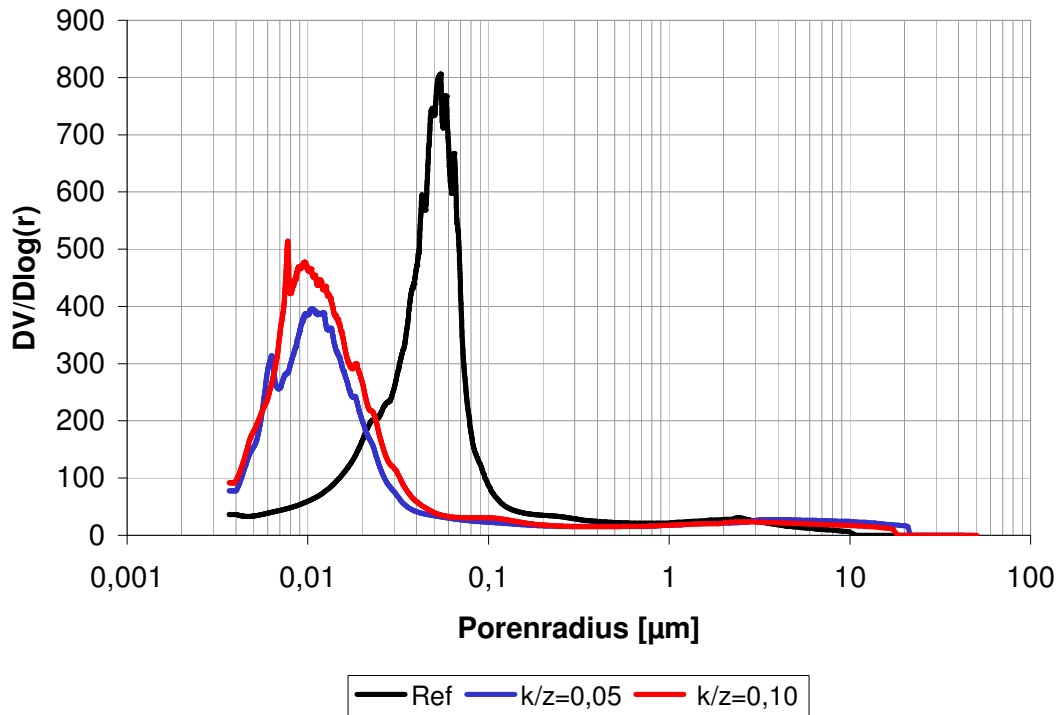


Bild A1: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D1 – Acrylat, $w/z = 0,40$

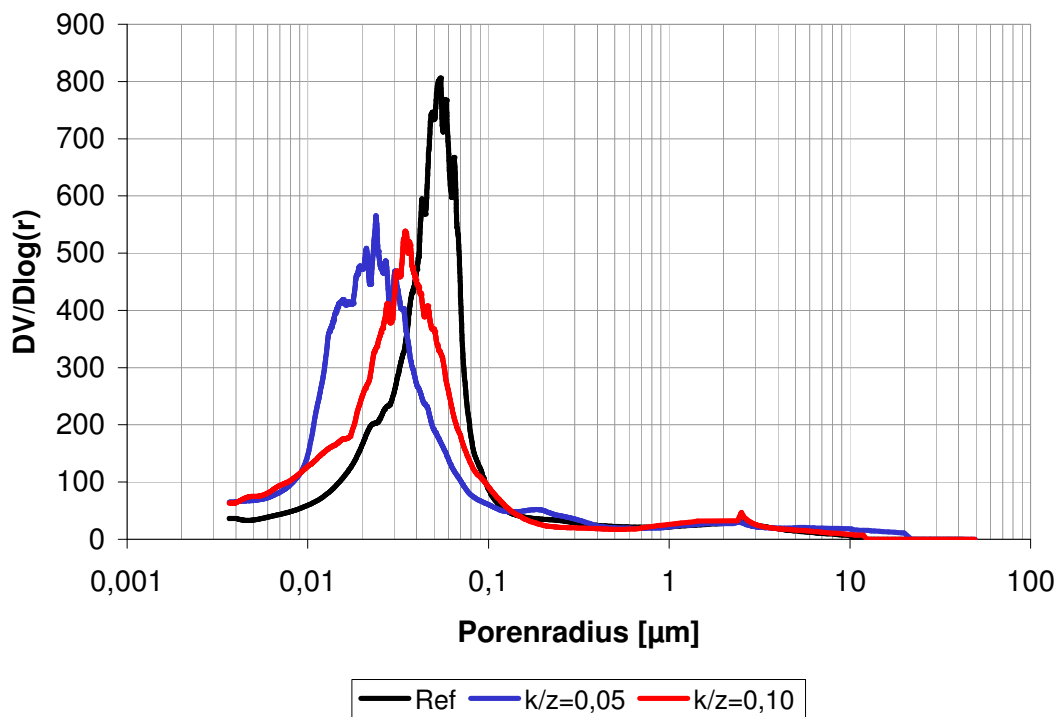


Bild A2: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D2 – Vinylacetat, $w/z = 0,40$

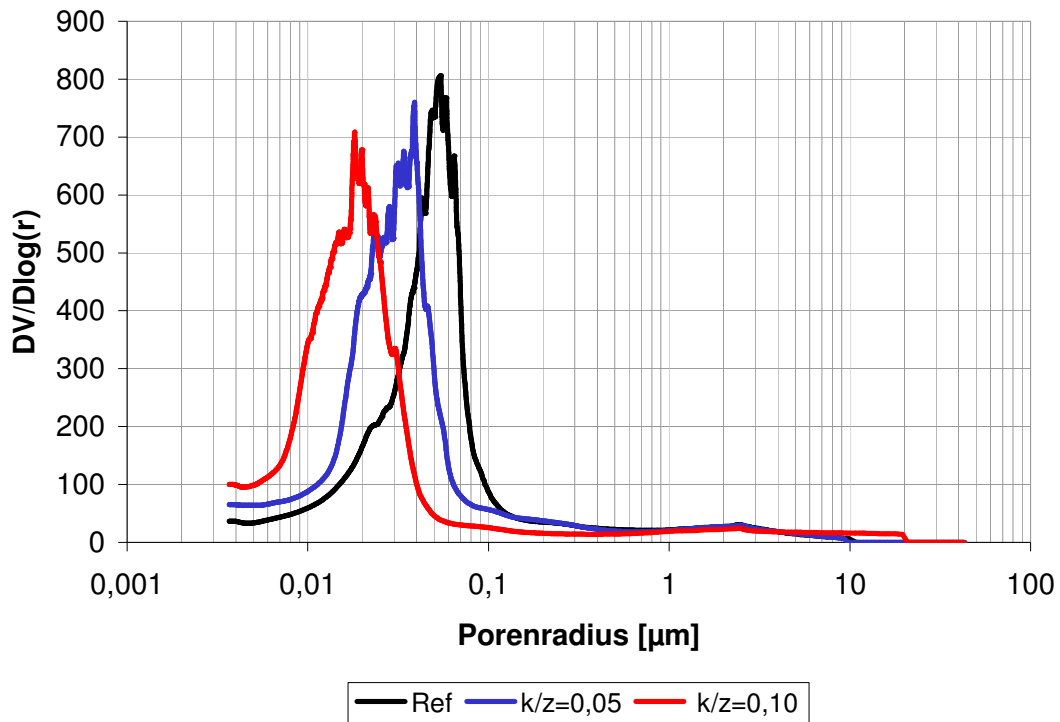


Bild A3: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D3 – Styrolacrylat, w/z = 0,40

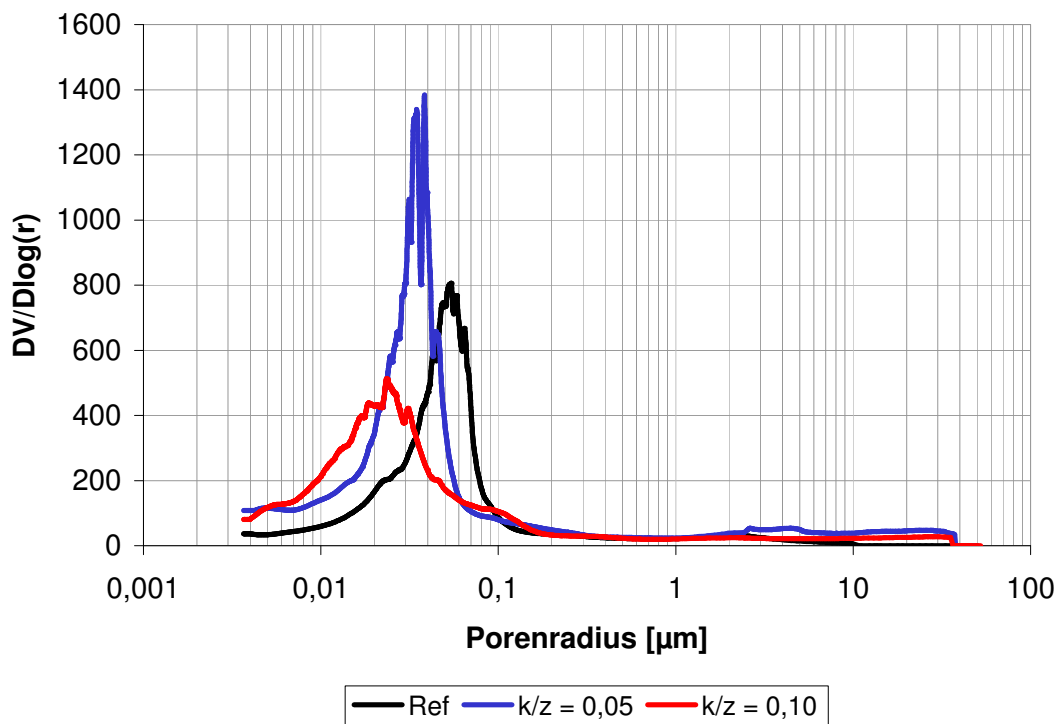


Bild A4: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D4 – Acrylat, w/z = 0,40

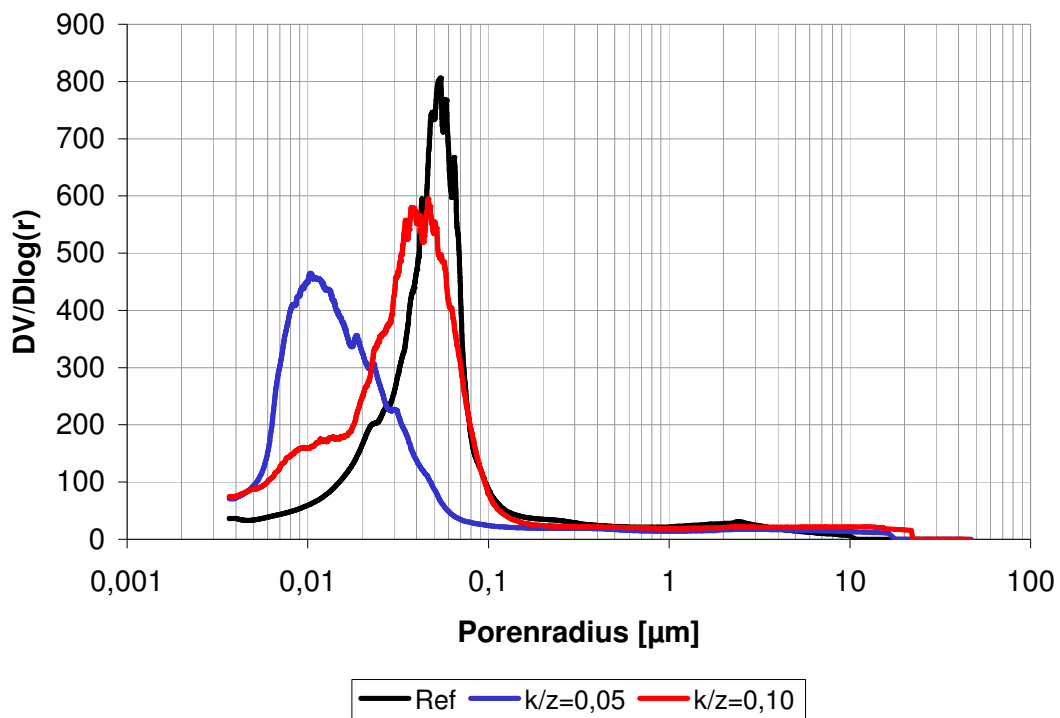


Bild A5: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D5 – Vinylacetat, w/z = 0,40

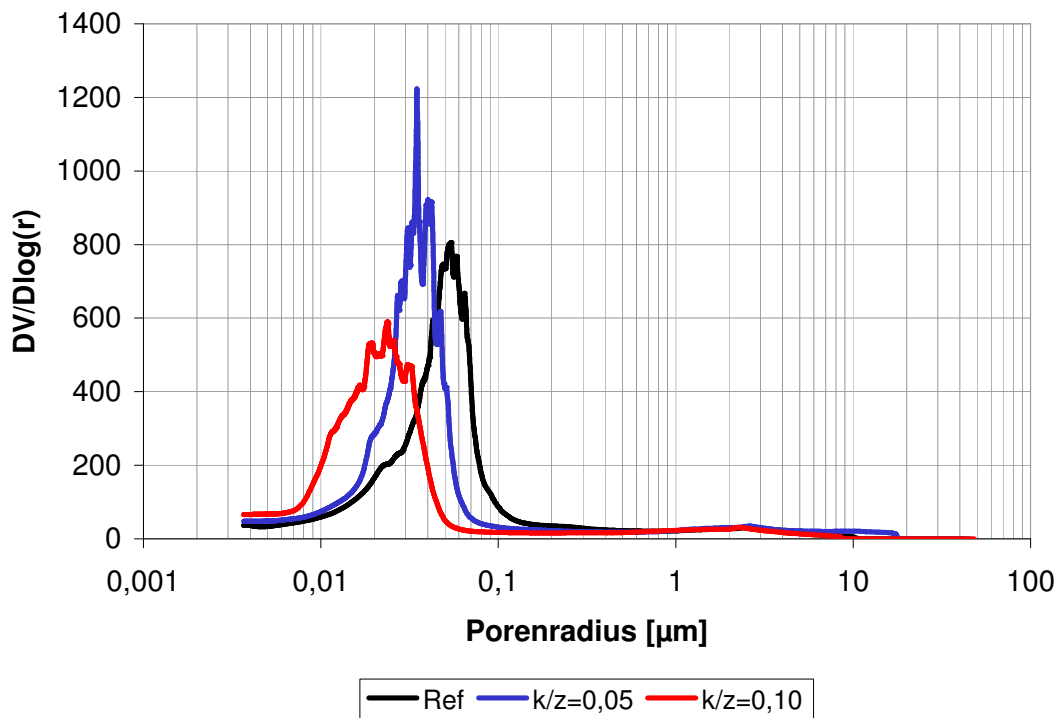


Bild A6: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D6 – Styrolbutadien, w/z = 0,40

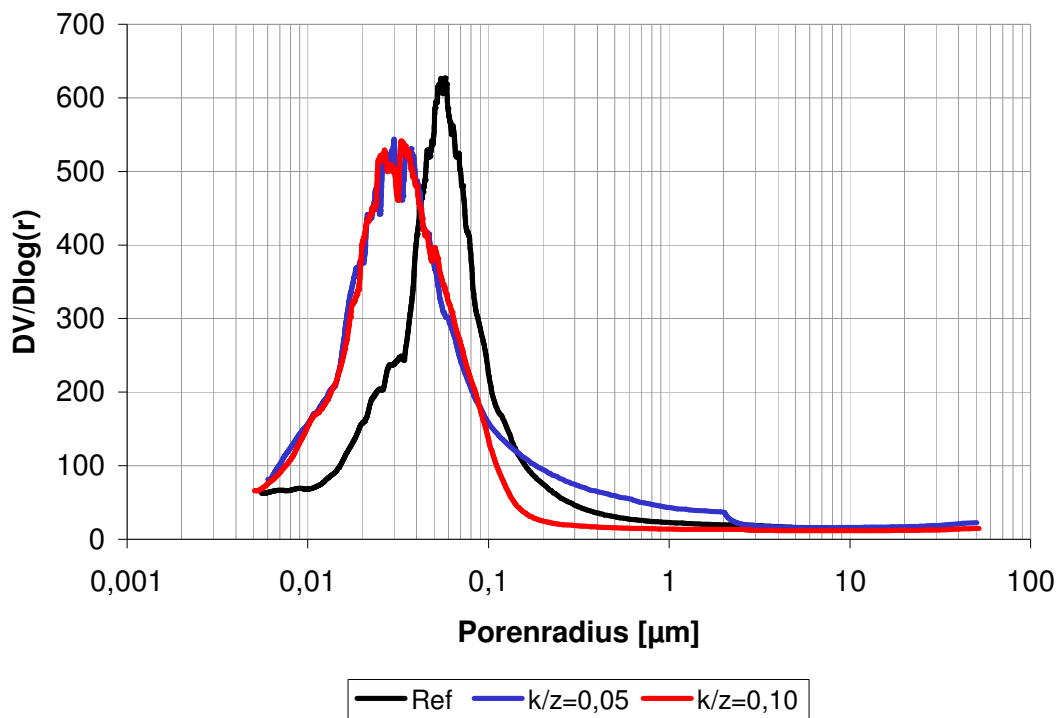


Bild A7: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D1 – Acrylat, $w/z = 0,50$

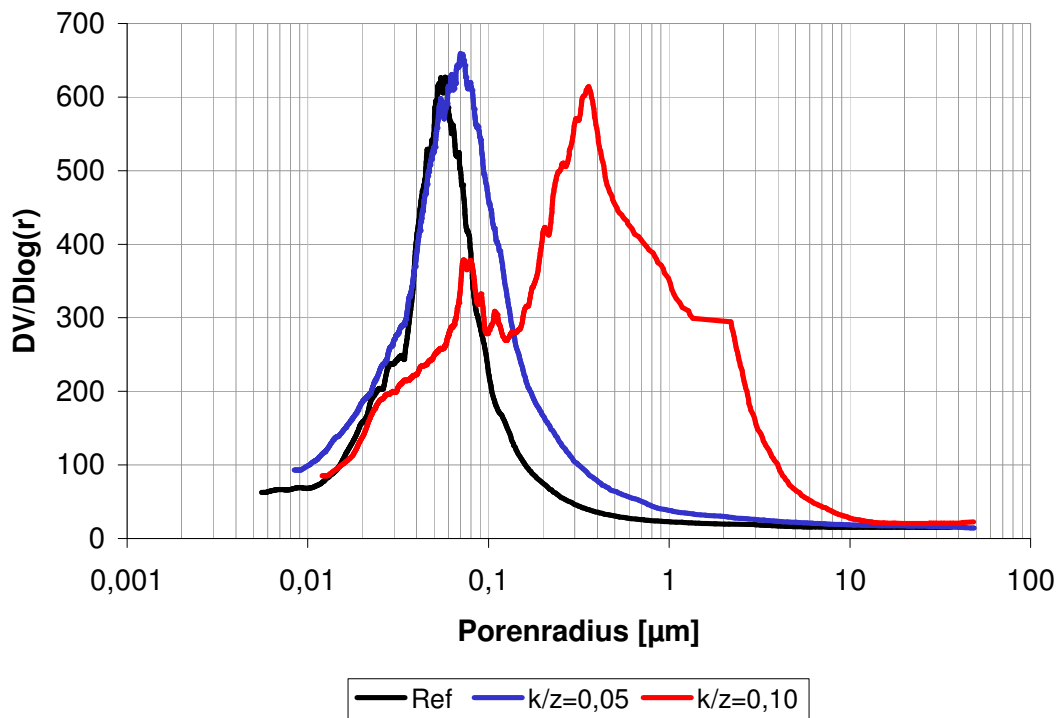


Bild A8: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D2 – Vinylacetat, $w/z = 0,50$

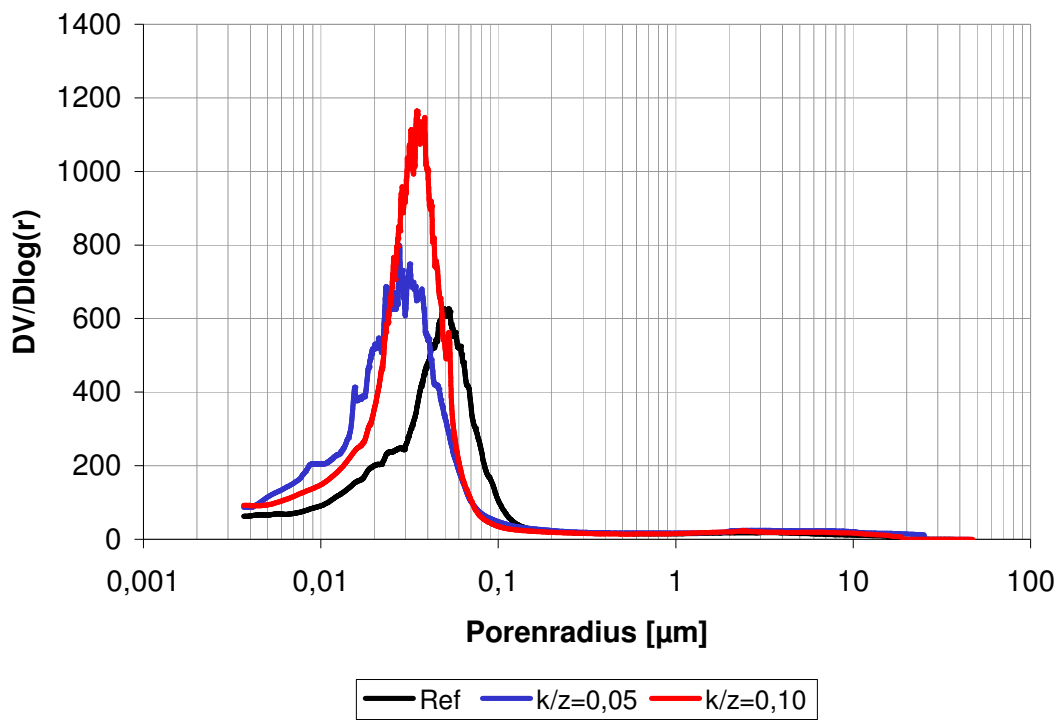


Bild A9: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D3 – Styrolacrylat, $w/z = 0,50$

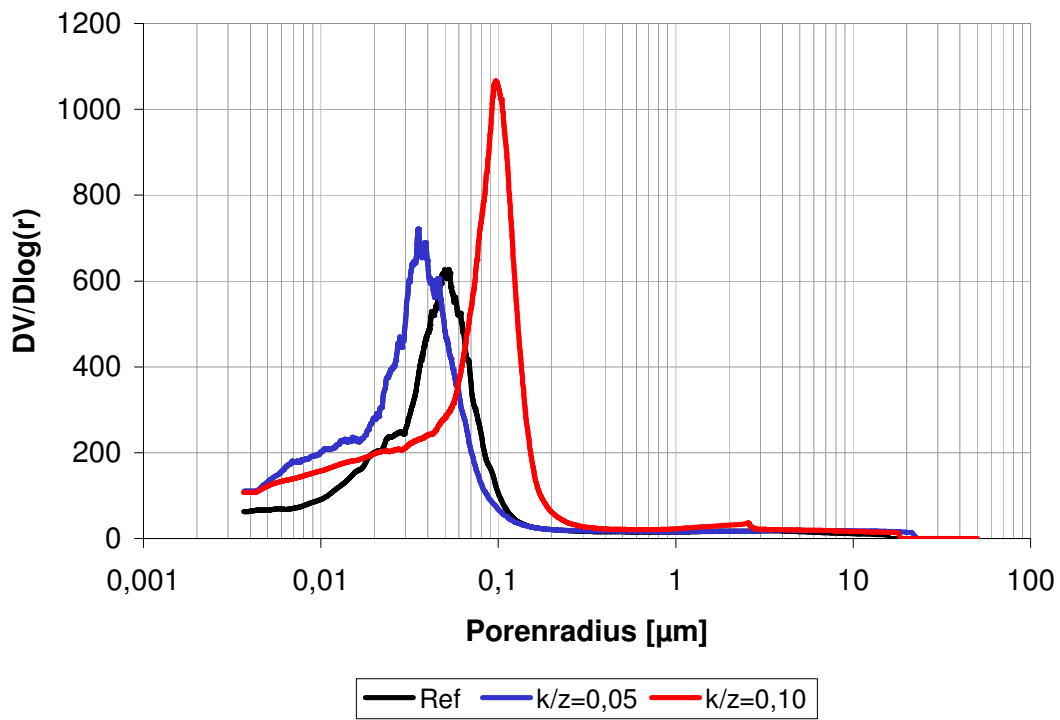


Bild A10: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D4 – Acrylat, $w/z = 0,50$

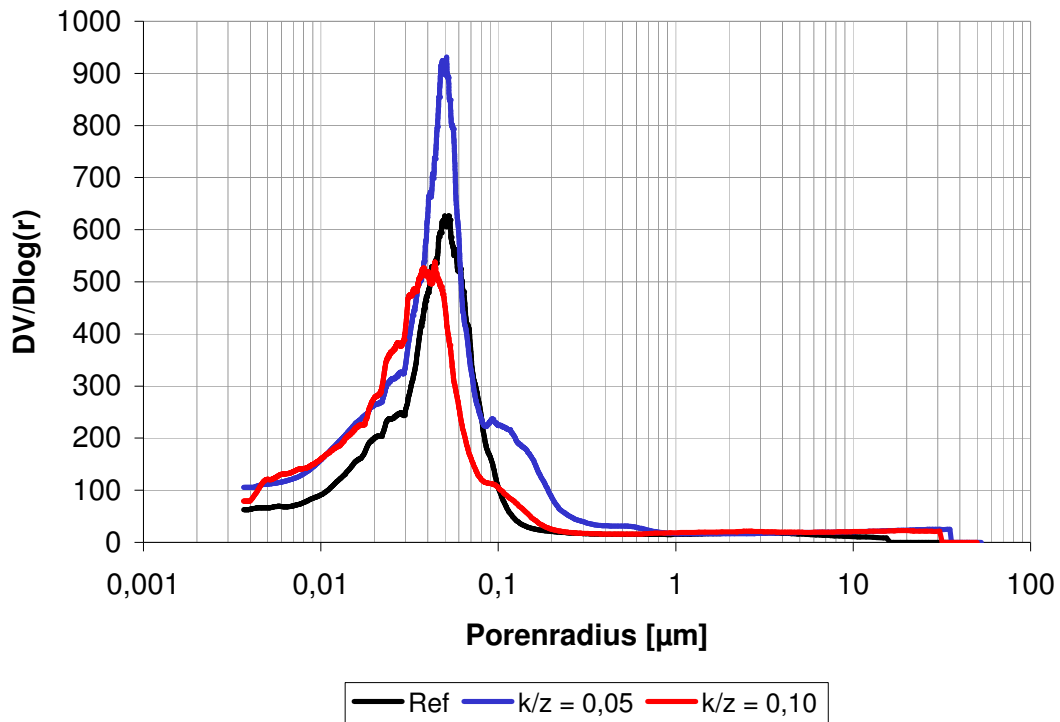


Bild A11: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D5 – Vinylacetat, $w/z = 0,50$

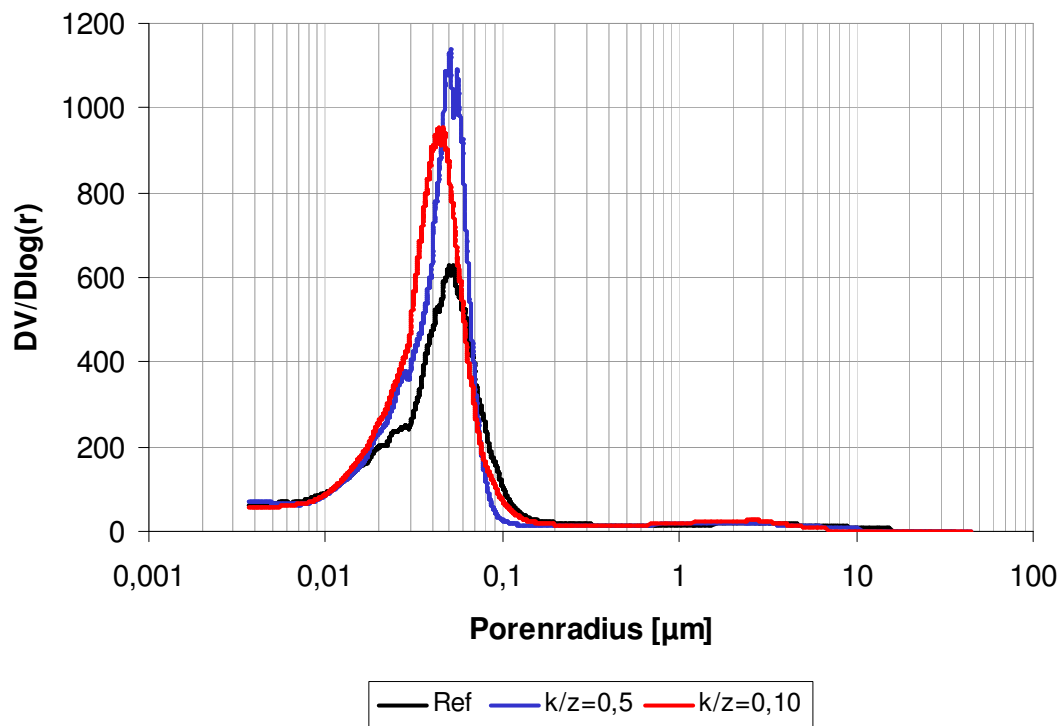


Bild A12: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D6 – Styrolbutadien, $w/z = 0,50$

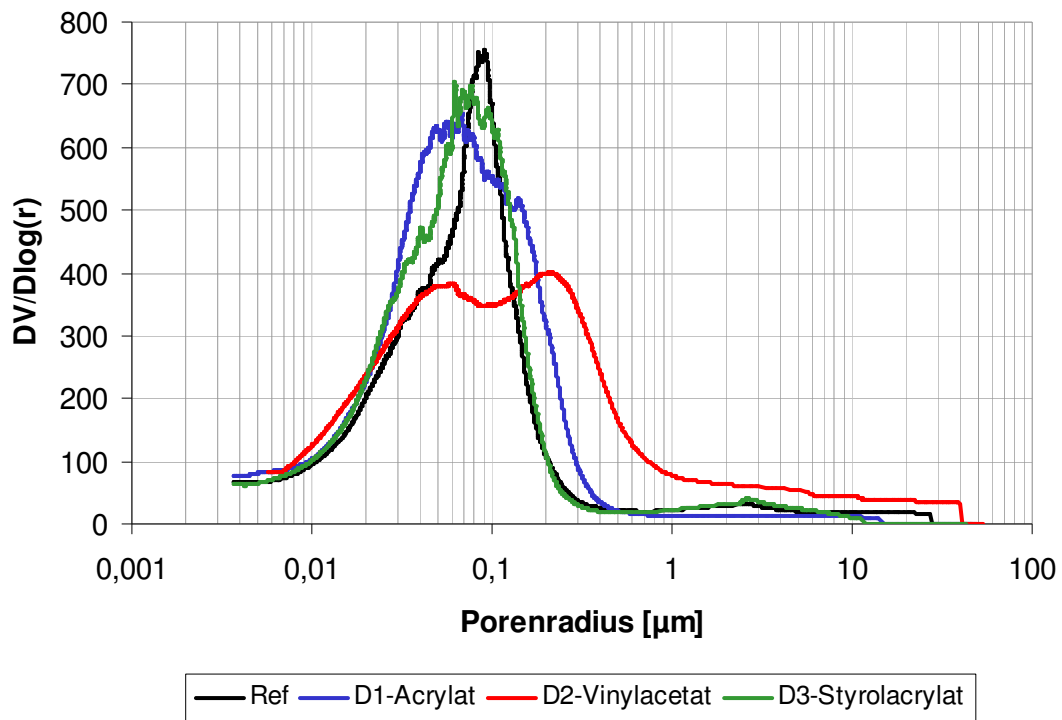


Bild A13: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D1 – D3, w/z = 0,60, k/z = 0,05

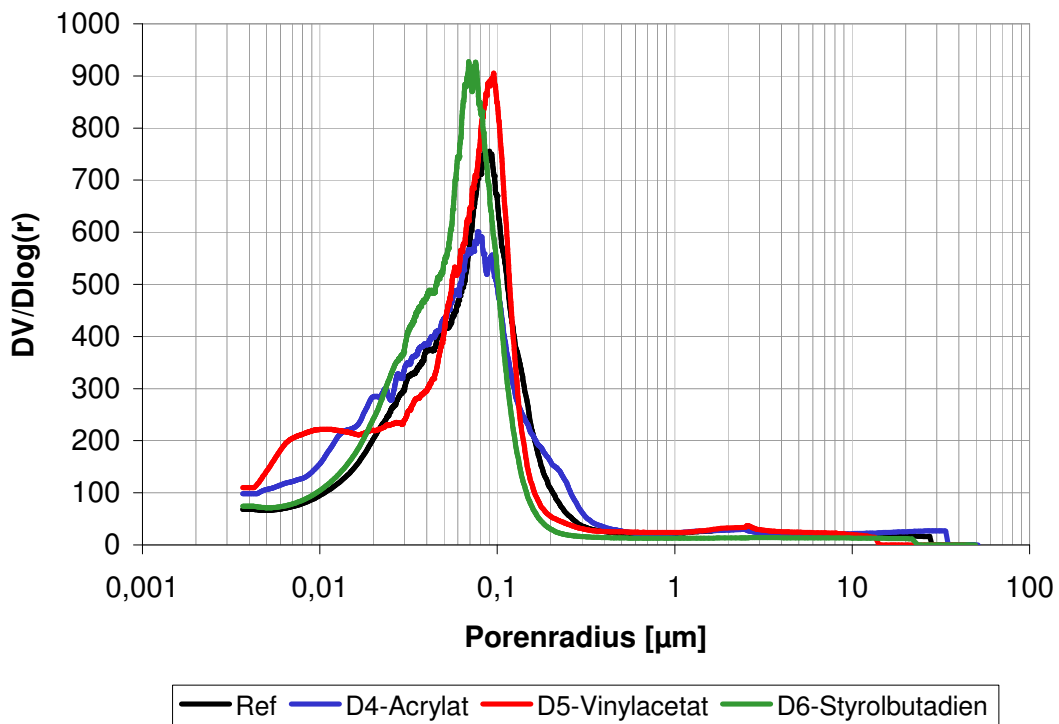


Bild A14: Porenradienverteilung der CC und PCC vor der Auslagerung
D4 – D6, w/z = 0,60, k/z = 0,05

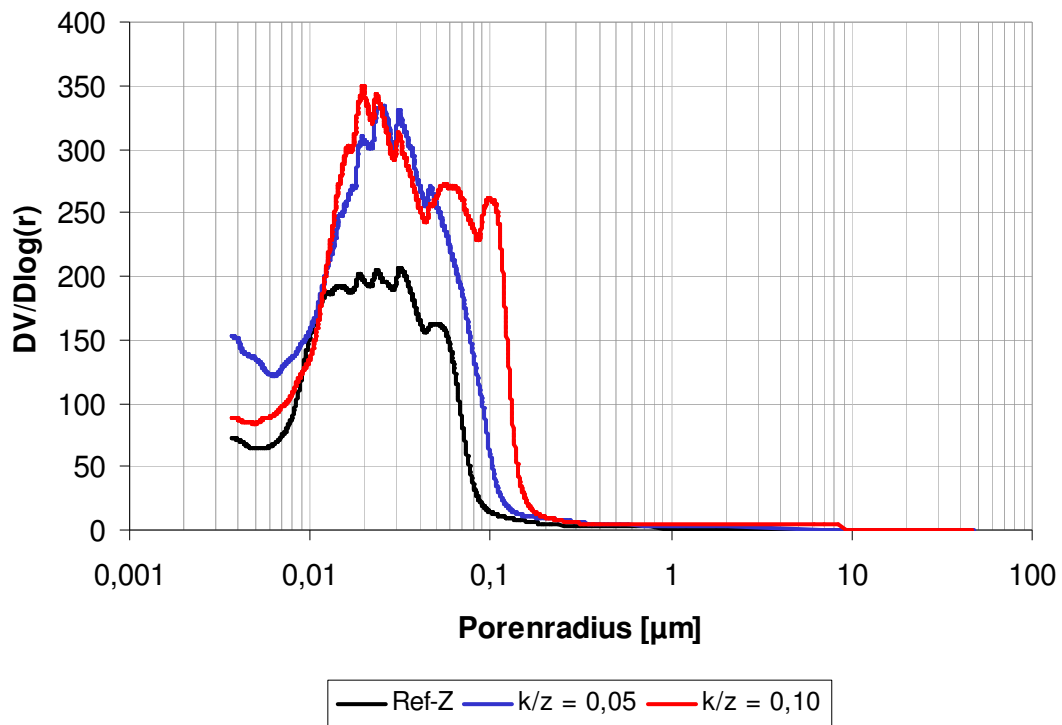


Bild A15: Porenradienverteilung der Zementsteine vor der Auslagerung
D1 – Acrylat, $w/z = 0,40$

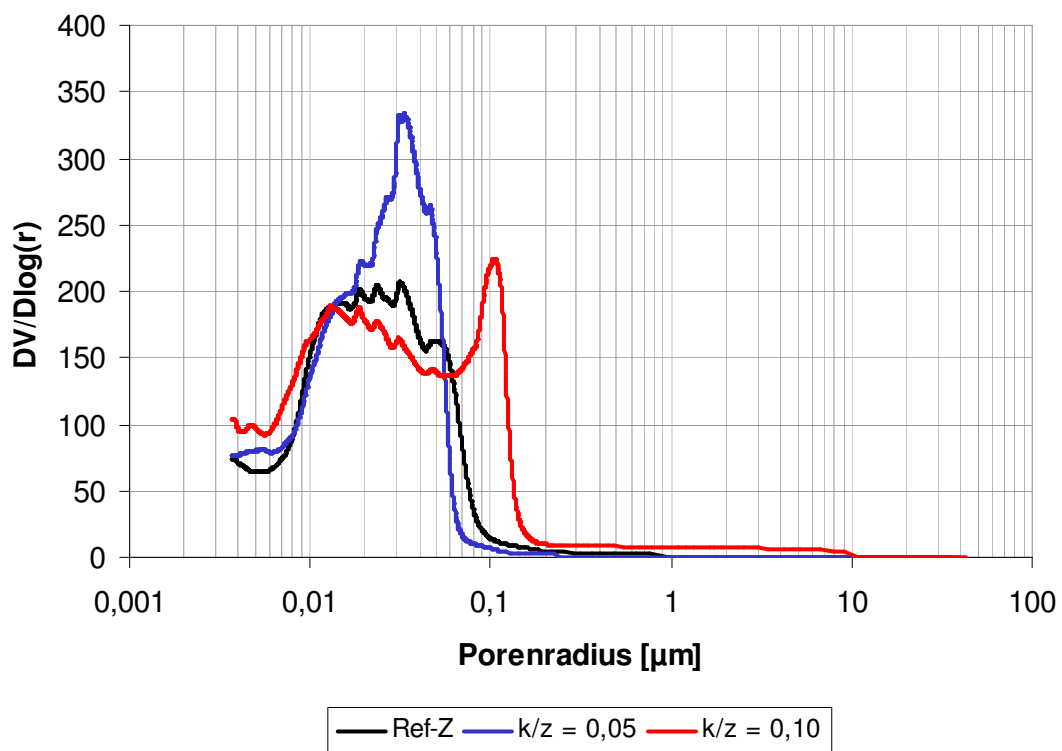


Bild A16: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D2 – Vinylacetat, $w/z = 0,40$

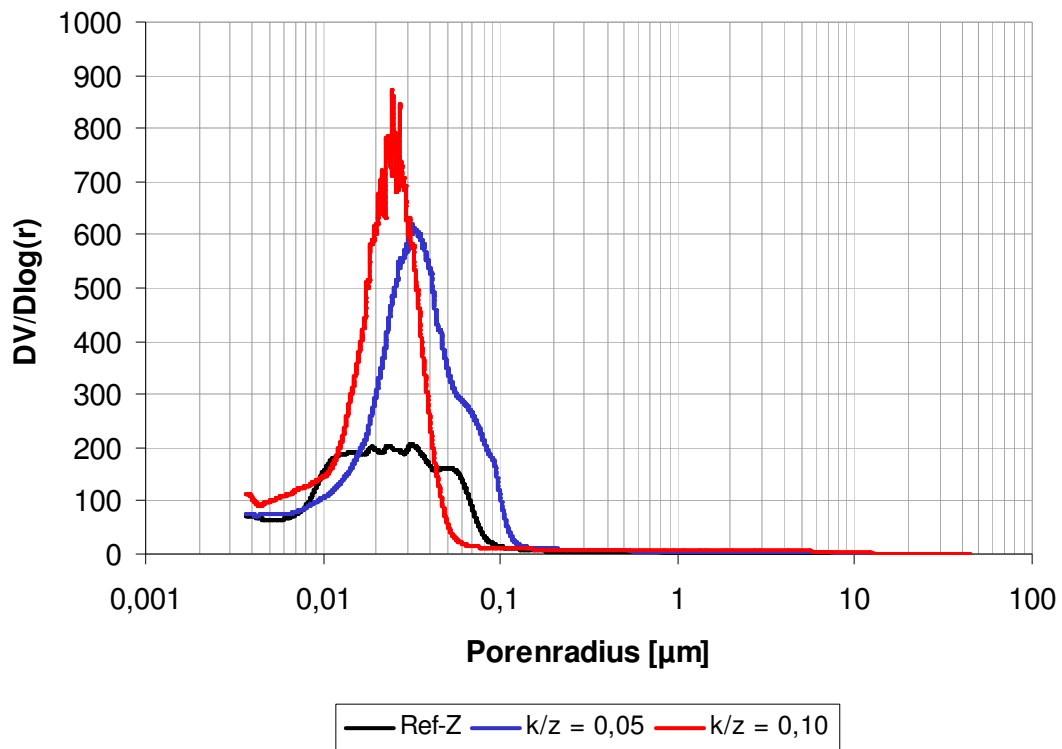


Bild A17: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D3 – Styrolacrylat, $w/z = 0,40$

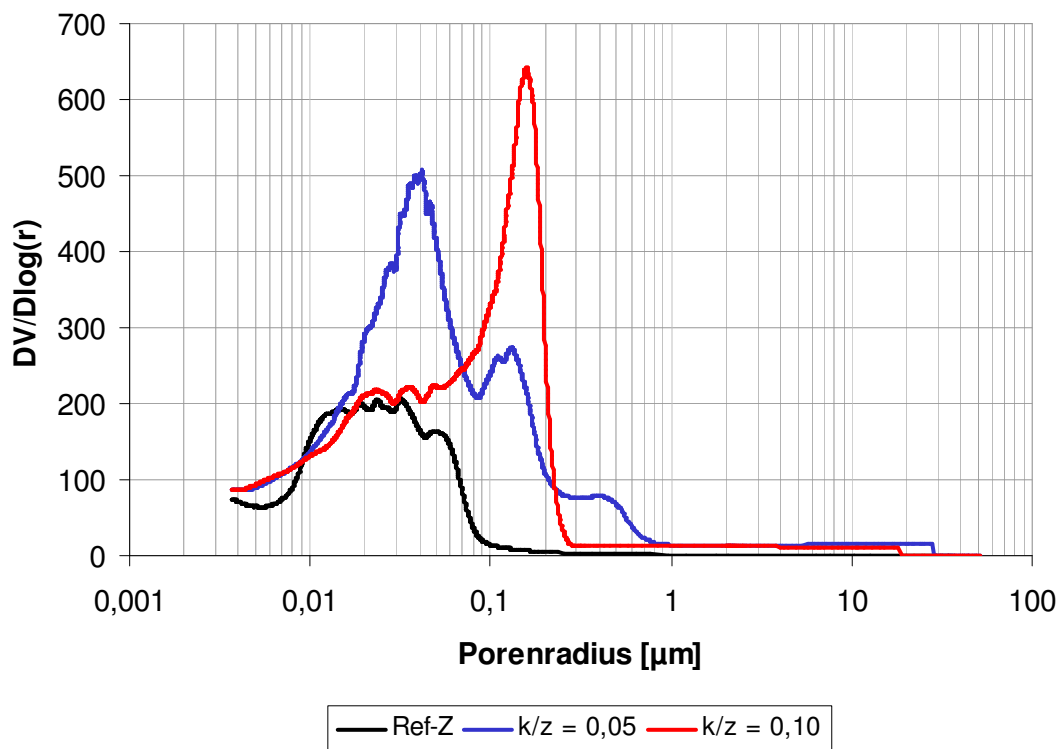


Bild A18: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D4 – Acrylat, $w/z = 0,40$

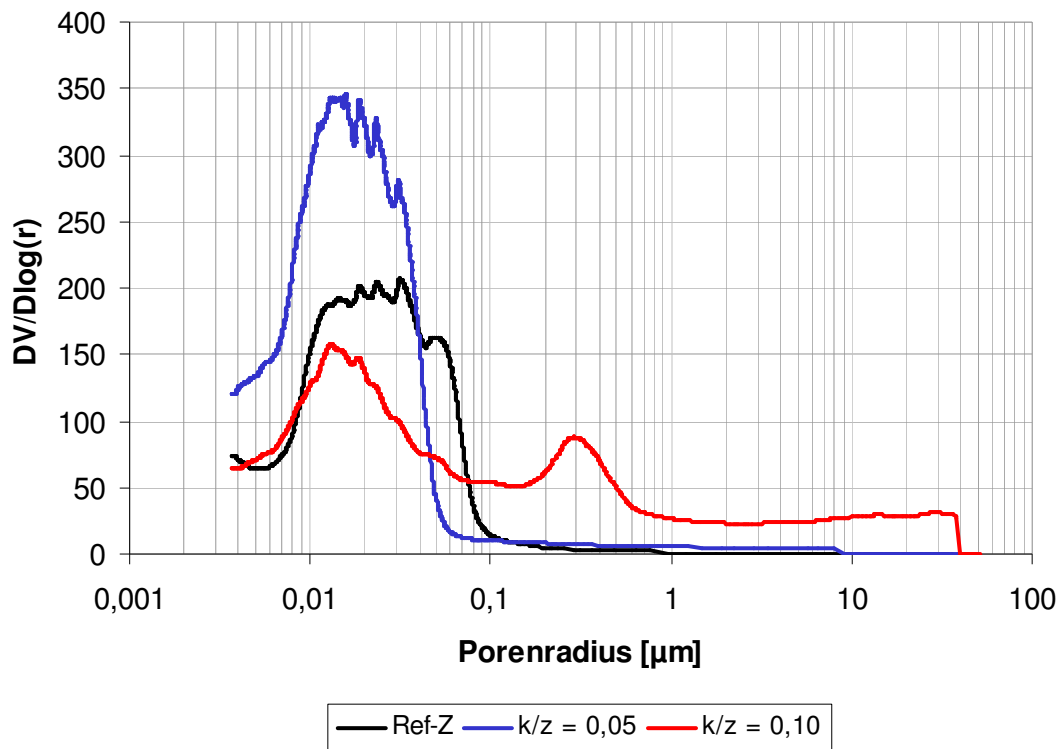


Bild A19: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D5 – Vinylacetat, $w/z = 0,40$

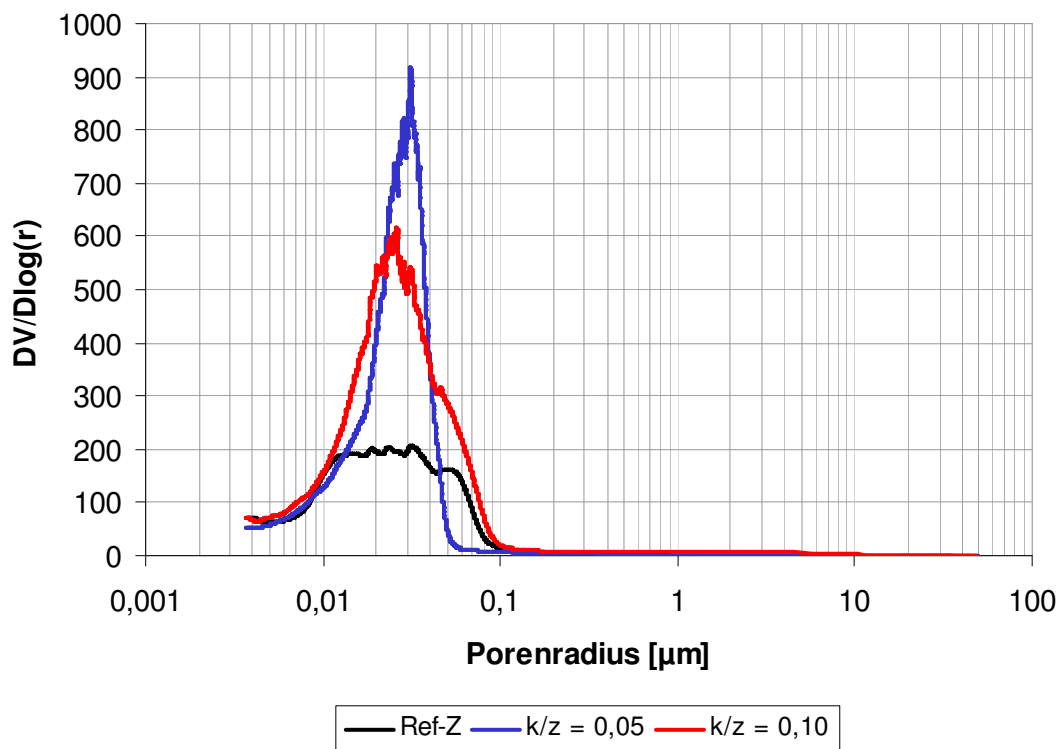


Bild A20: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D6 – Styrolbutadien, $w/z = 0,40$

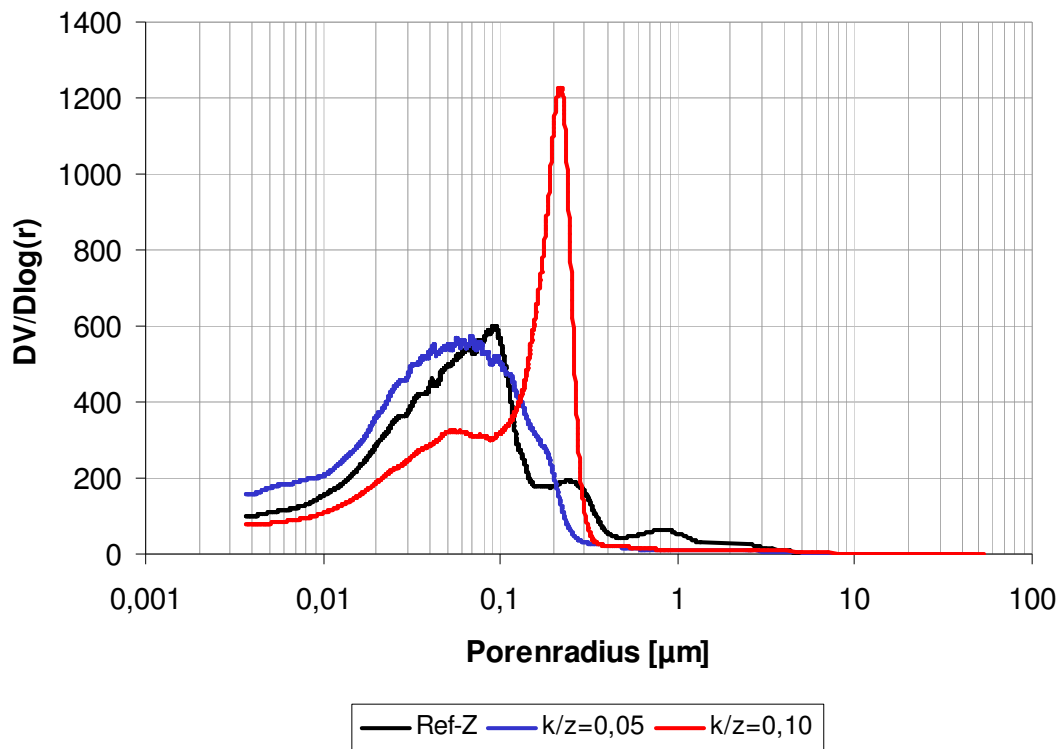


Bild A21: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D1 – Acrylat, w/z = 0,50

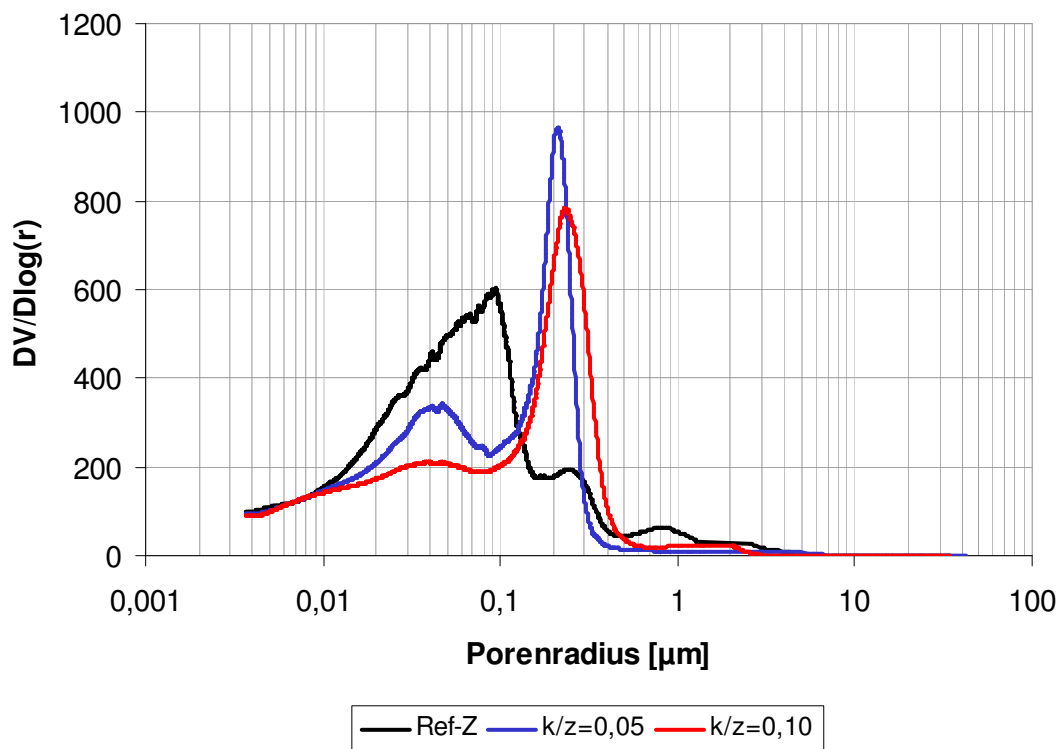


Bild A22: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D2 – Vinylacetat, w/z = 0,50

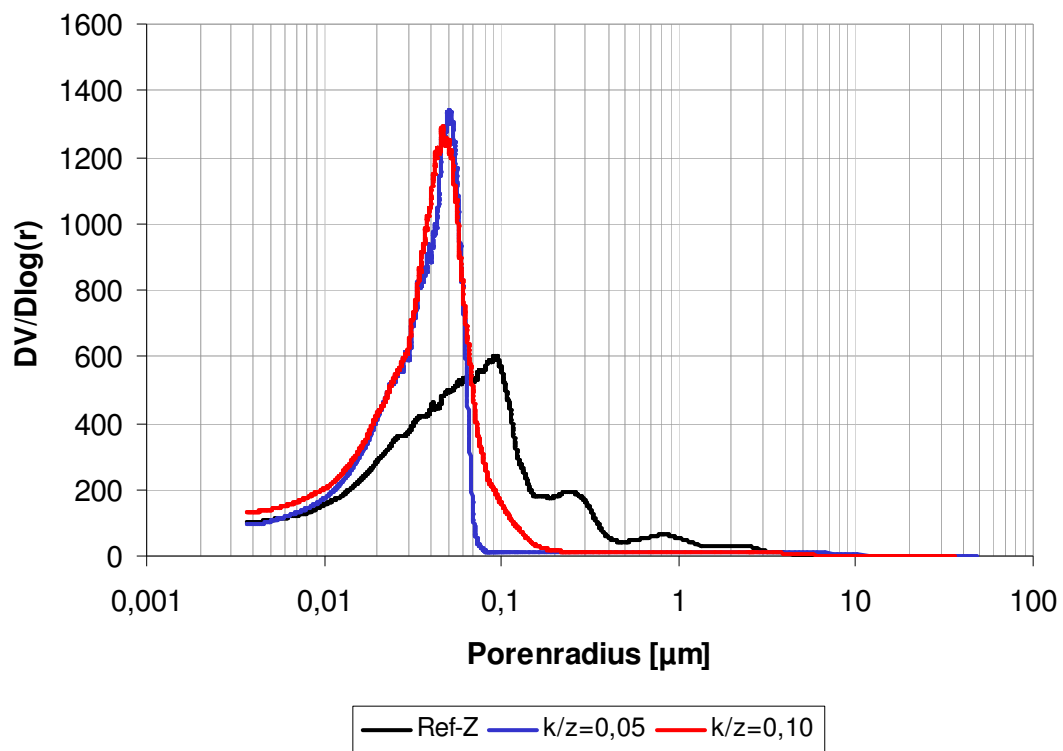


Bild A23: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D3 – Styrolacrylat, w/z = 0,50

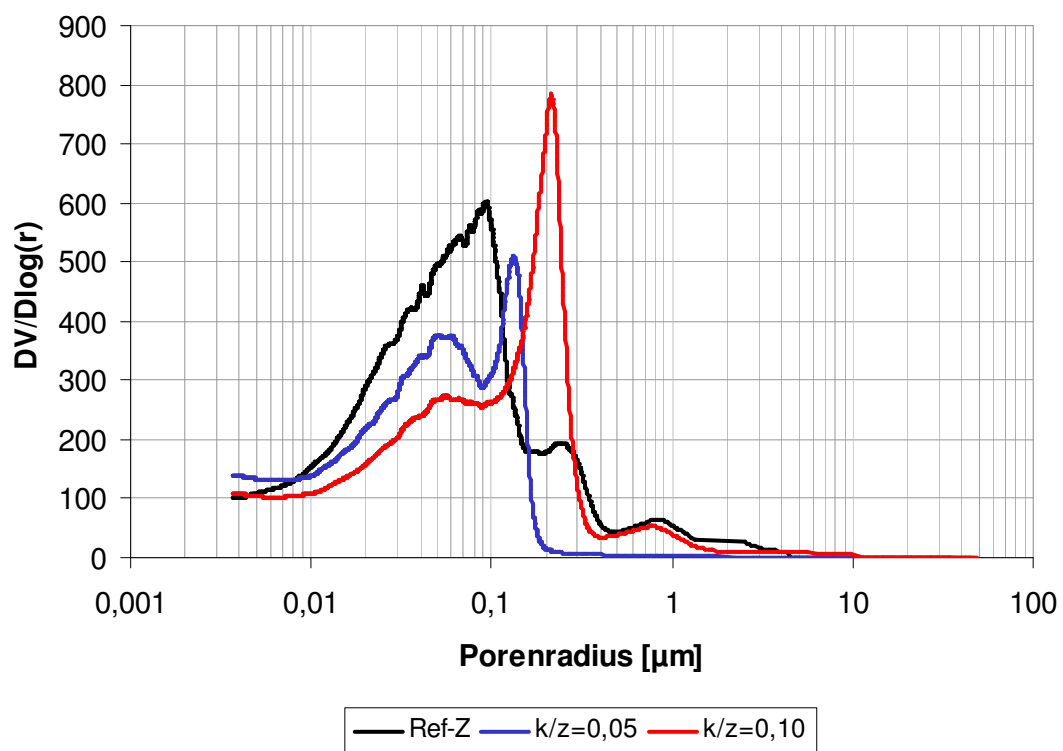


Bild A24: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D4 – Acrylat, w/z = 0,50

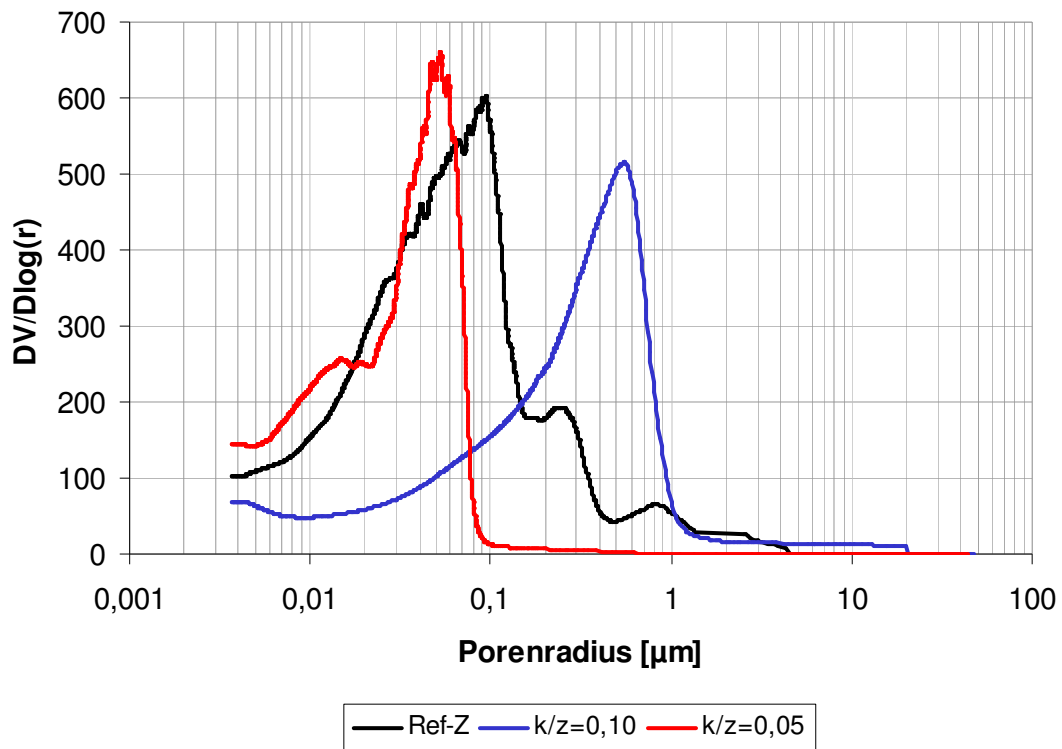


Bild A25: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D5 – Vinylacetat, $w/z = 0,50$

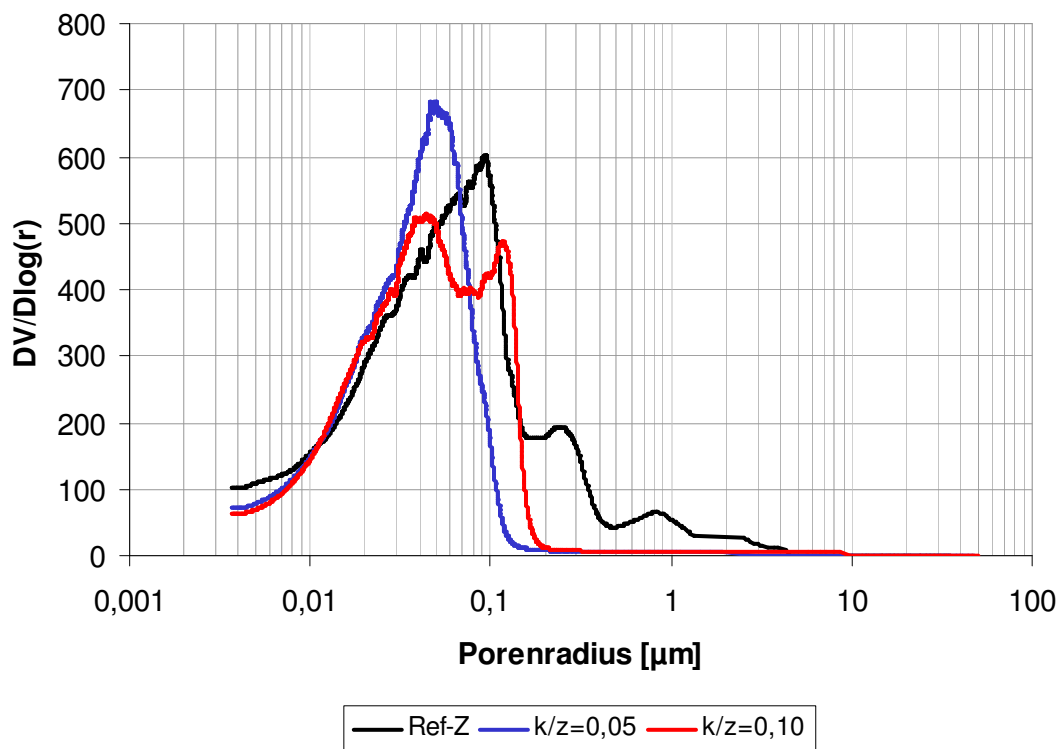


Bild A26: Porenradienverteilung Zementsteine vor der Auslagerung
D6 – Styrolbutadien, $w/z = 0,50$

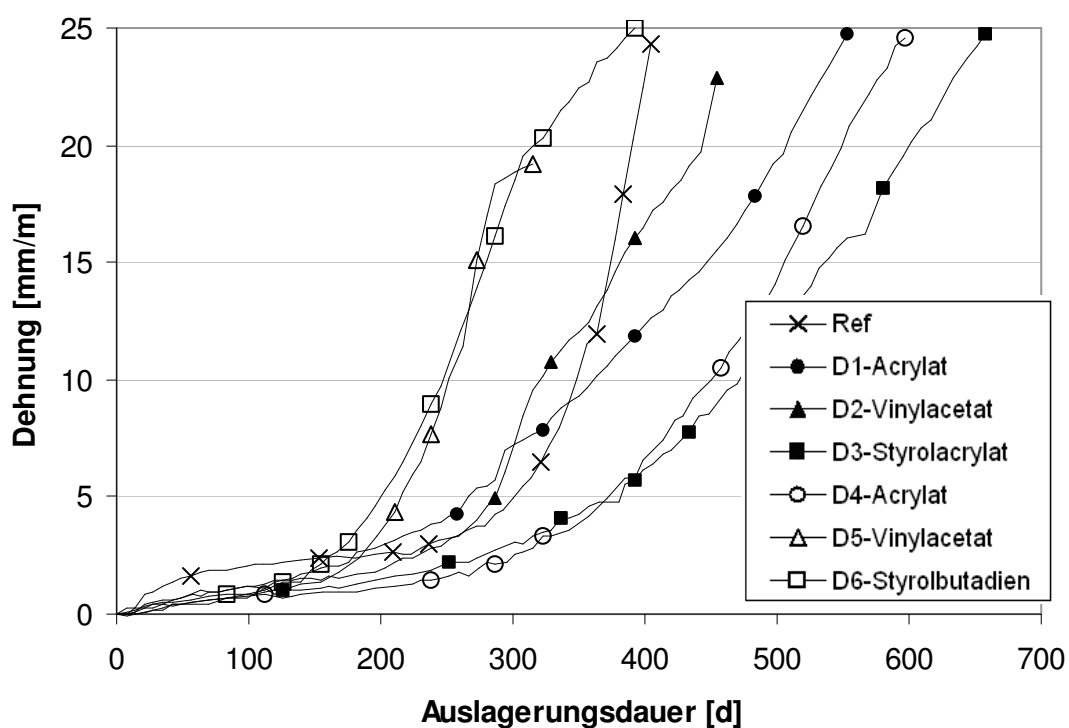


Bild A27: Dehnungen der CC und PCC über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,05$

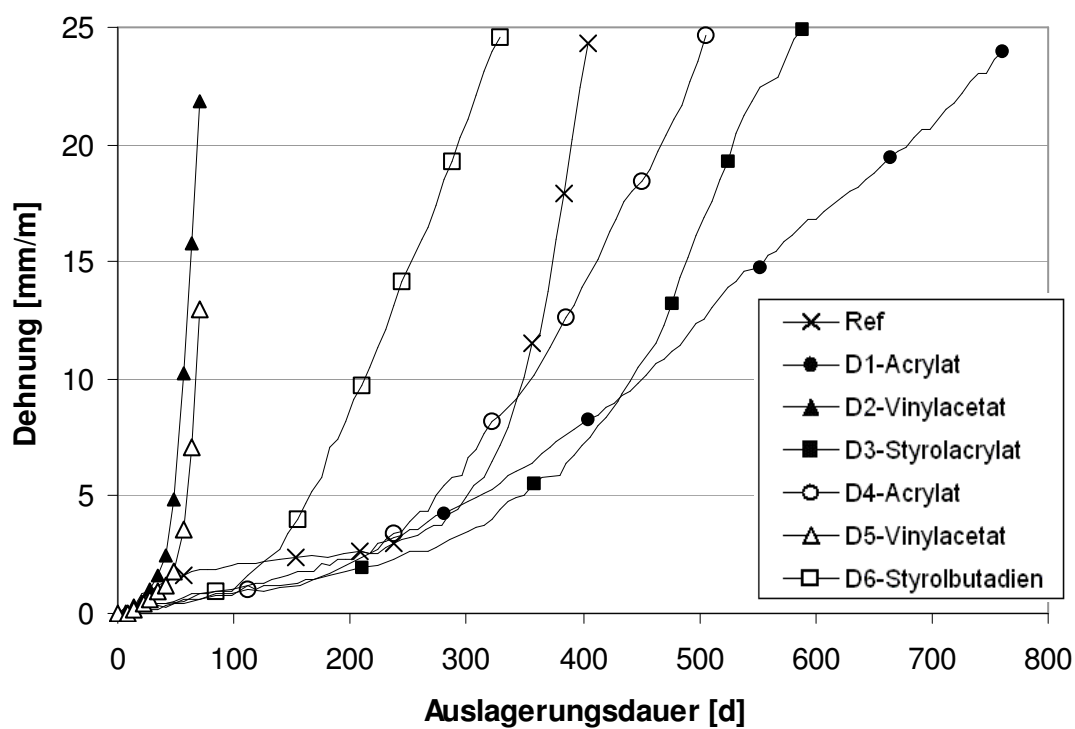


Bild A28: Dehnungen der CC und PCC über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,10$

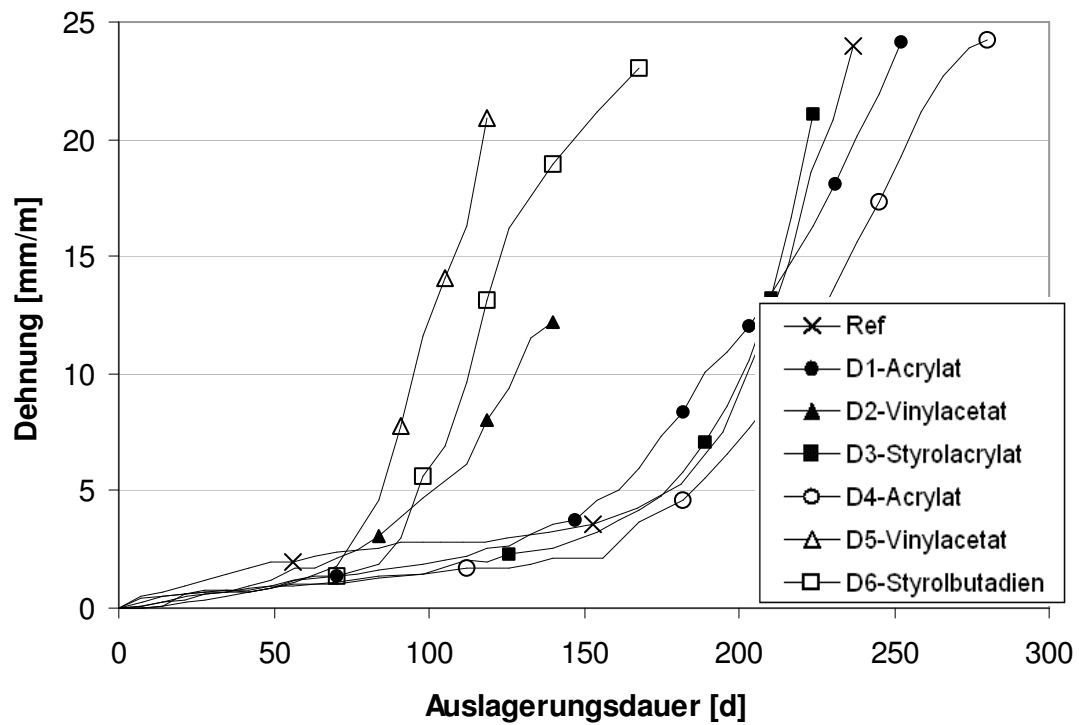


Bild A29: Dehnungen der CC und PCC über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,05$

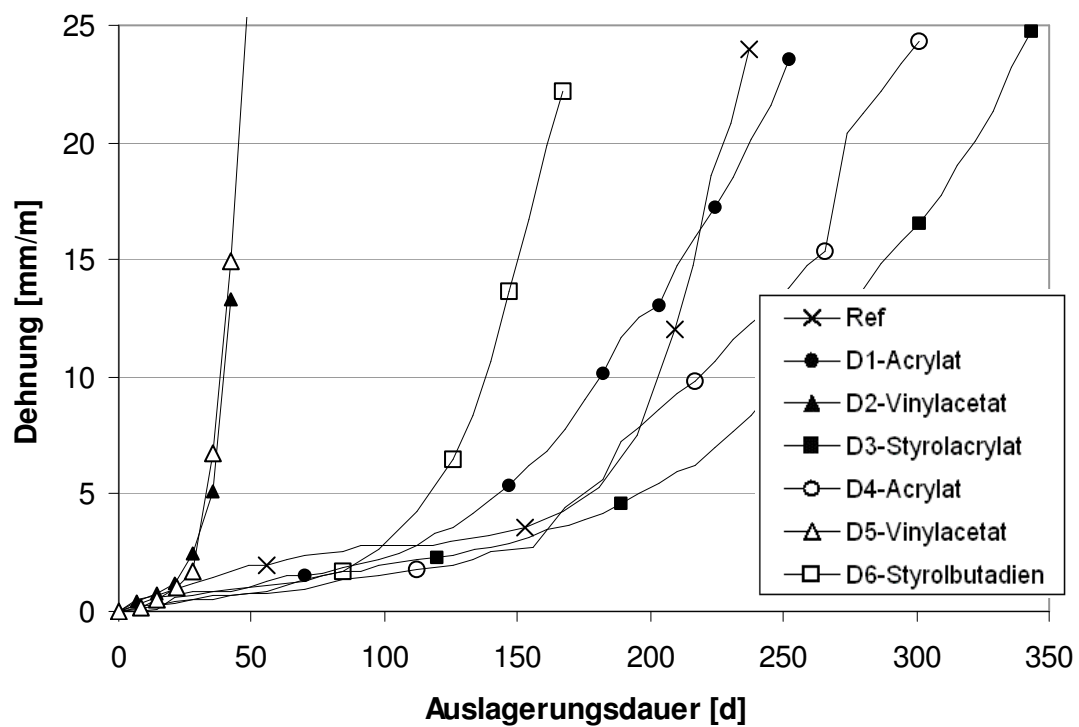


Bild A30: Dehnungen der CC und PCC über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

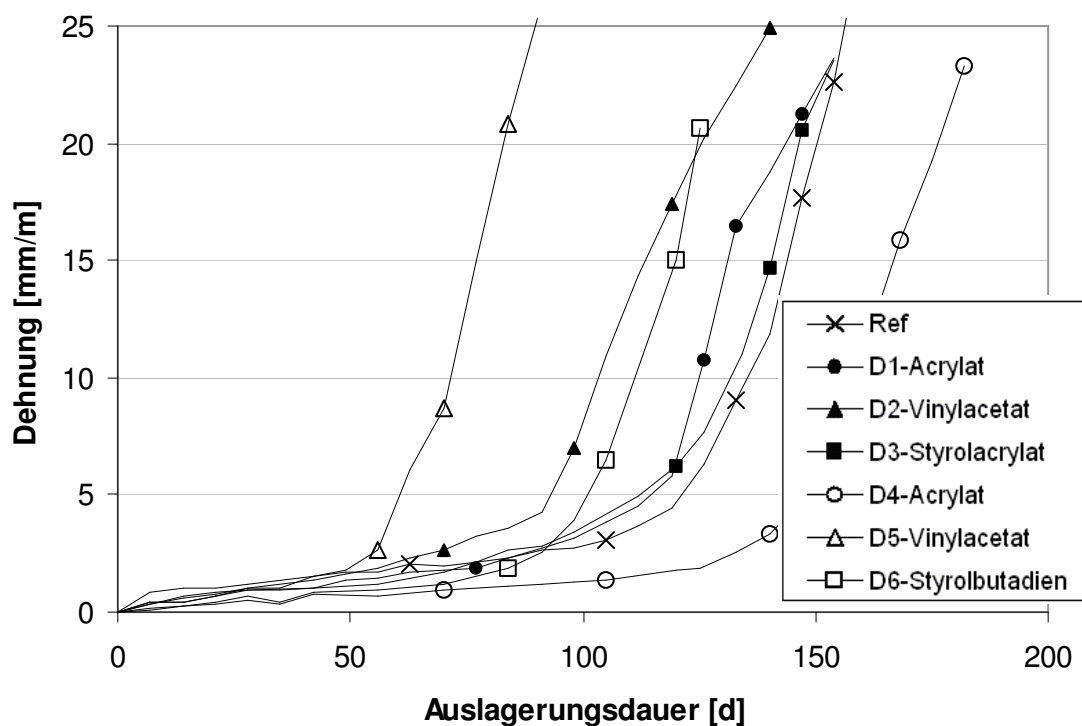


Bild A31: Dehnungen der CC und PCC über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,60$, $k/z = 0,05$

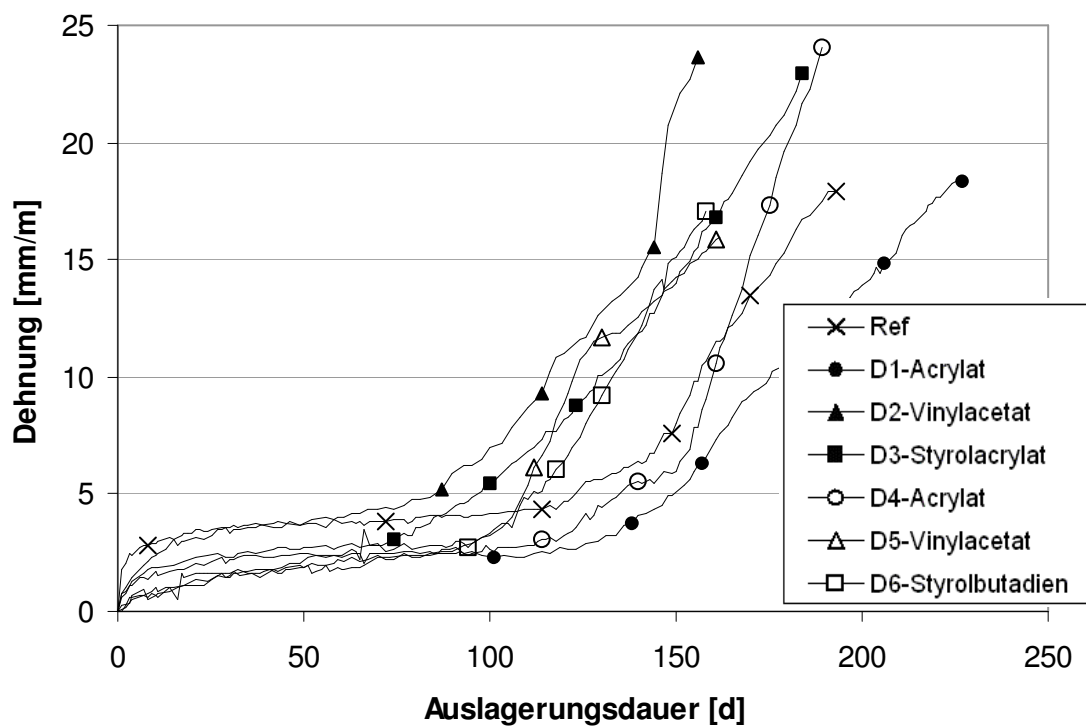


Bild A32: Dehnungen der Zementsteine und PC über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,05$

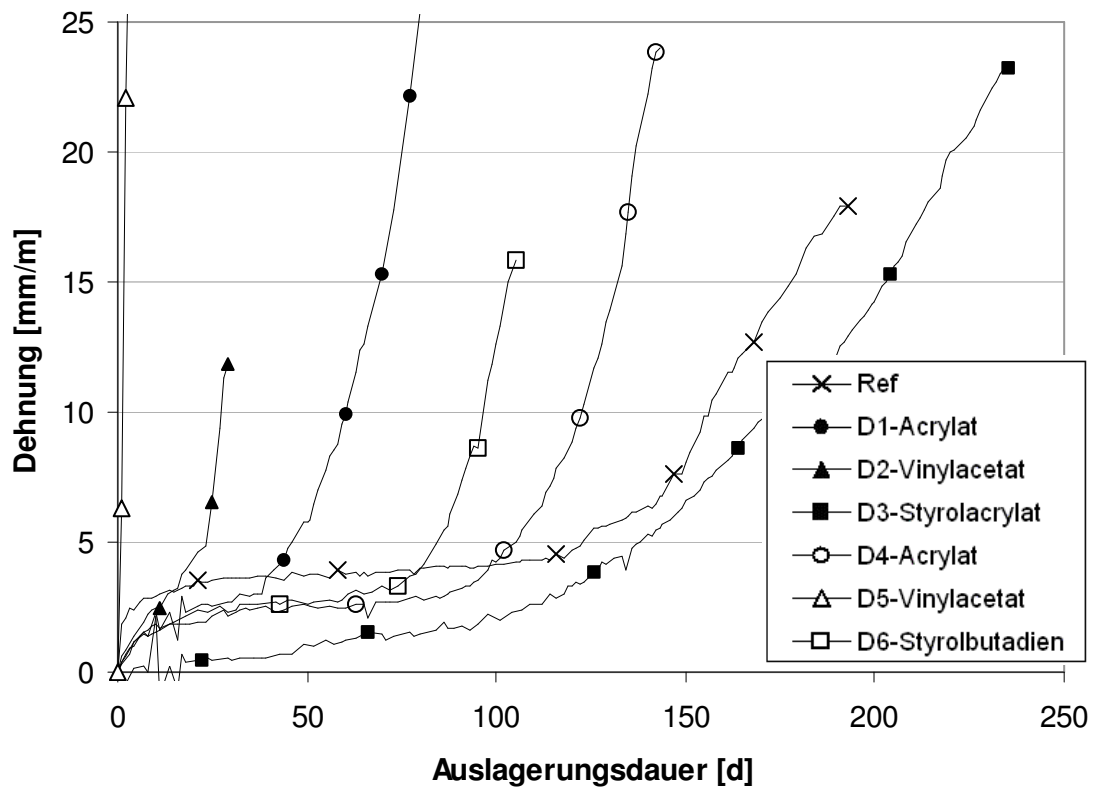


Bild A33: Dehnungen der Zementsteine über die Auslagerungsdauer
in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,10$

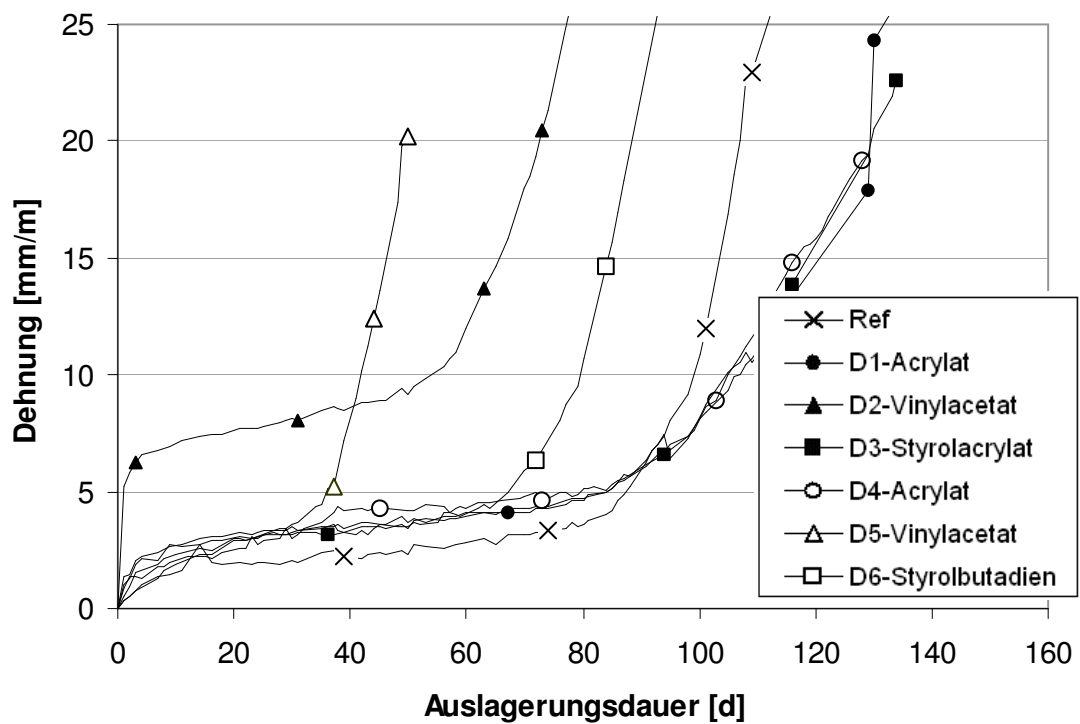


Bild A34: Dehnungen der Zementsteine über die Auslagerungsdauer in
5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,05$

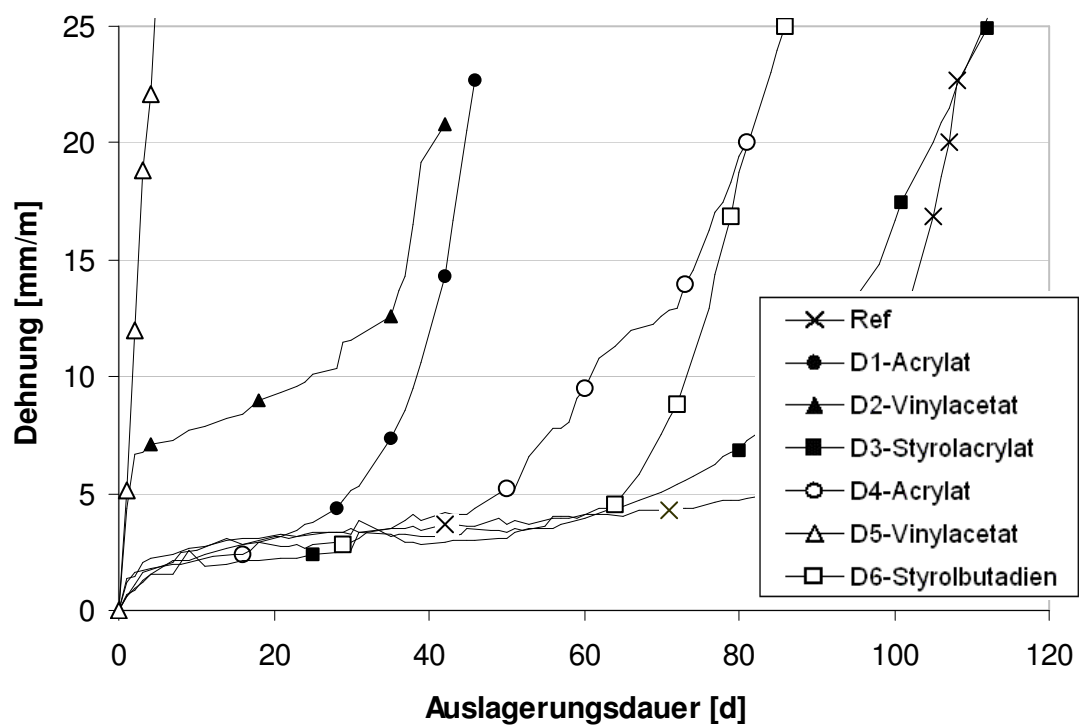


Bild A35: Dehnungen der Zementsteine über die Auslagerungsdauer in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

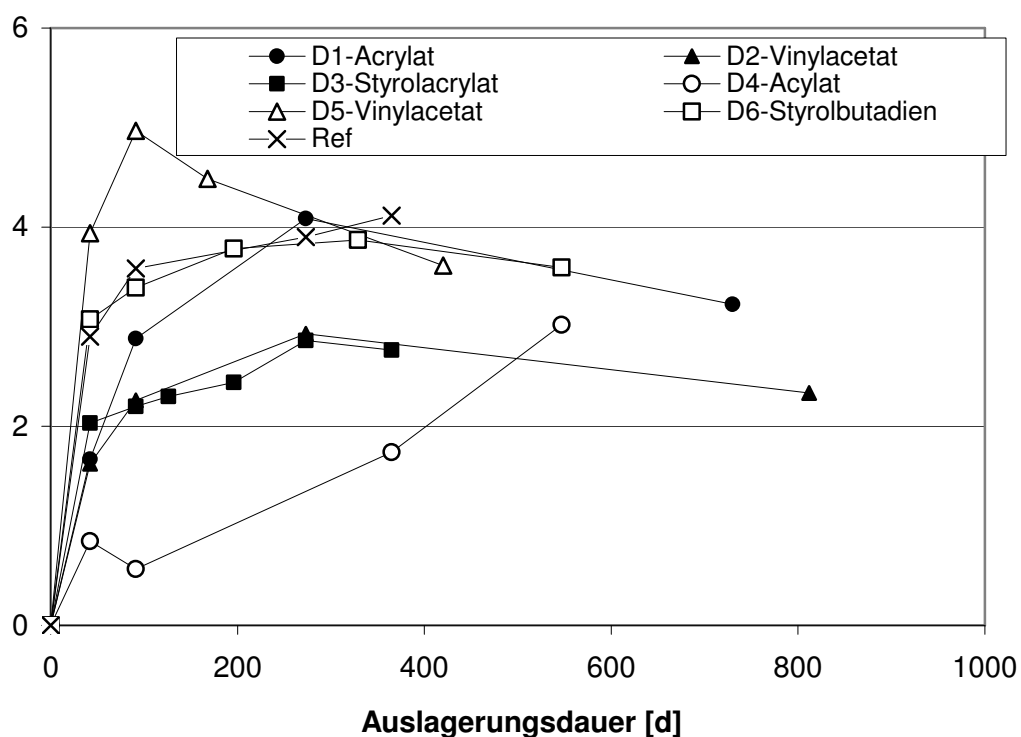


Bild A36: normierte Ettringitneubildung der CC und PCC über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,05$

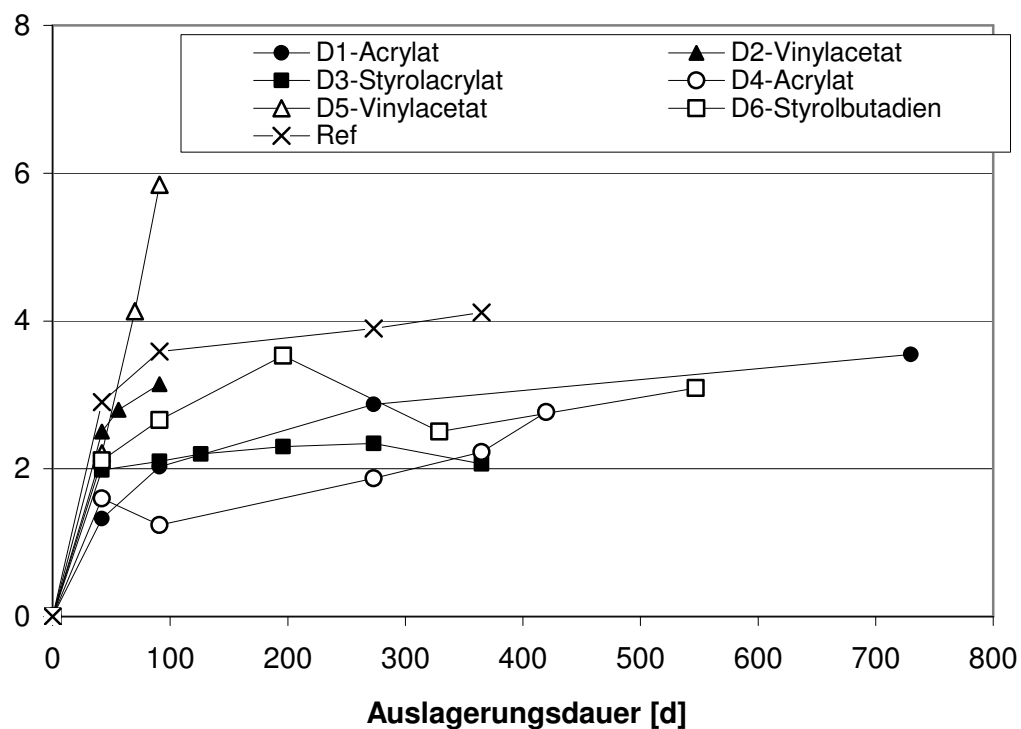


Bild A37: normierte Ettringitneubildung der CC und PCC über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,10$

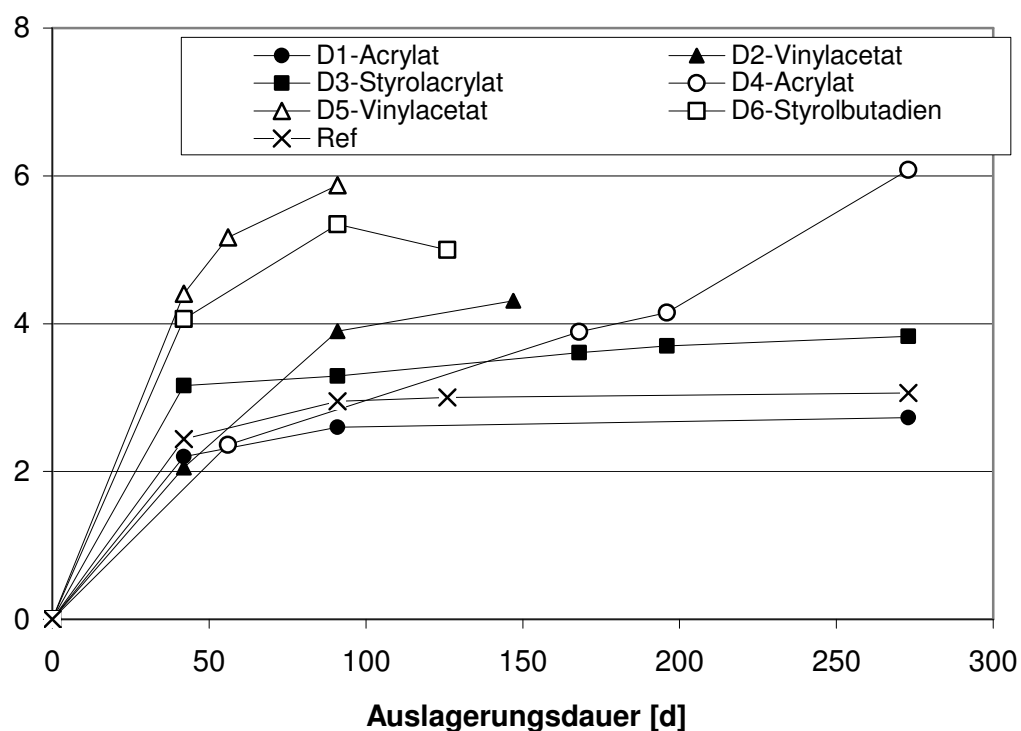


Bild A38: normierte Ettringitneubildung der CC und PCC über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,05$

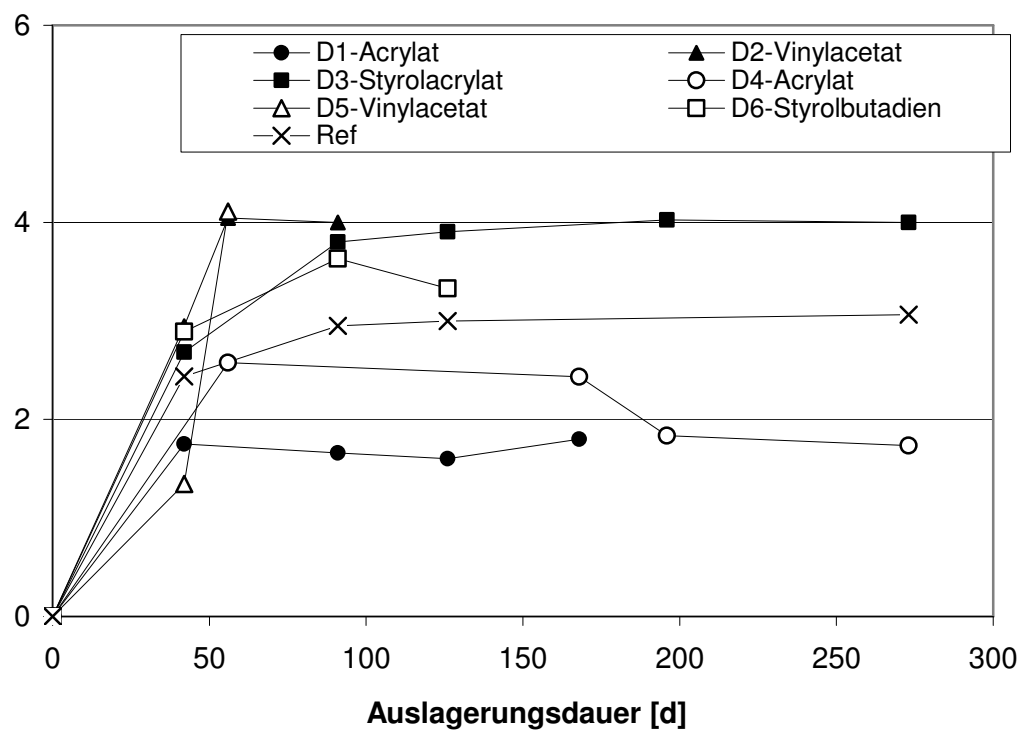


Bild A39: normierte Ettringitneubildung der CC und PCC über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

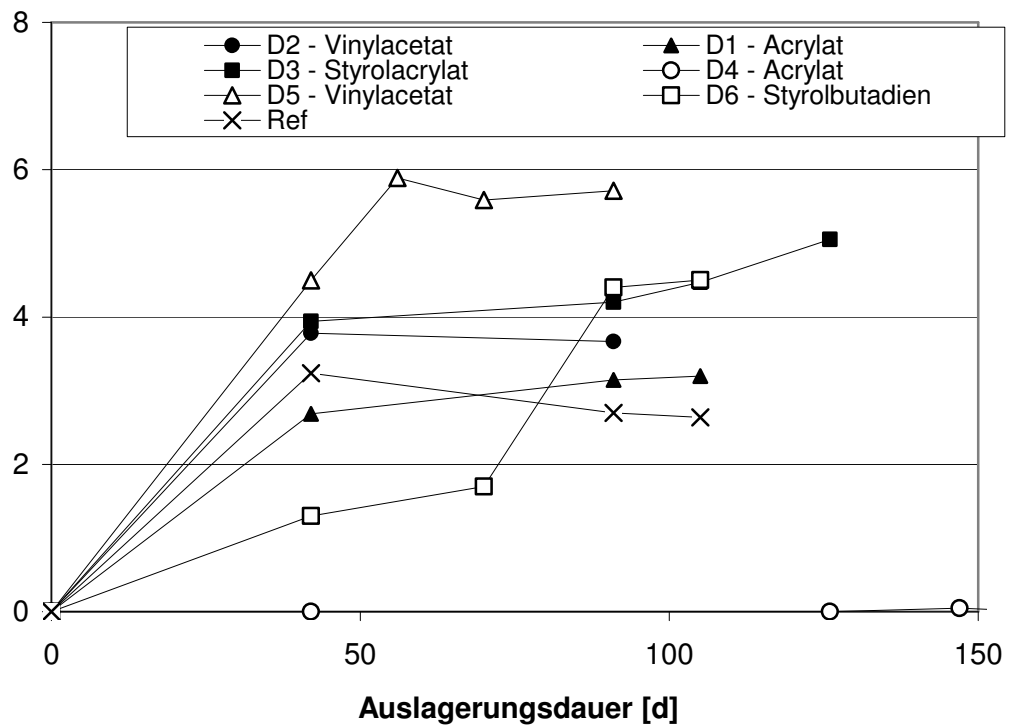


Bild A40: normierte Ettringitneubildung der CC und PCC über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,60$, $k/z = 0,05$

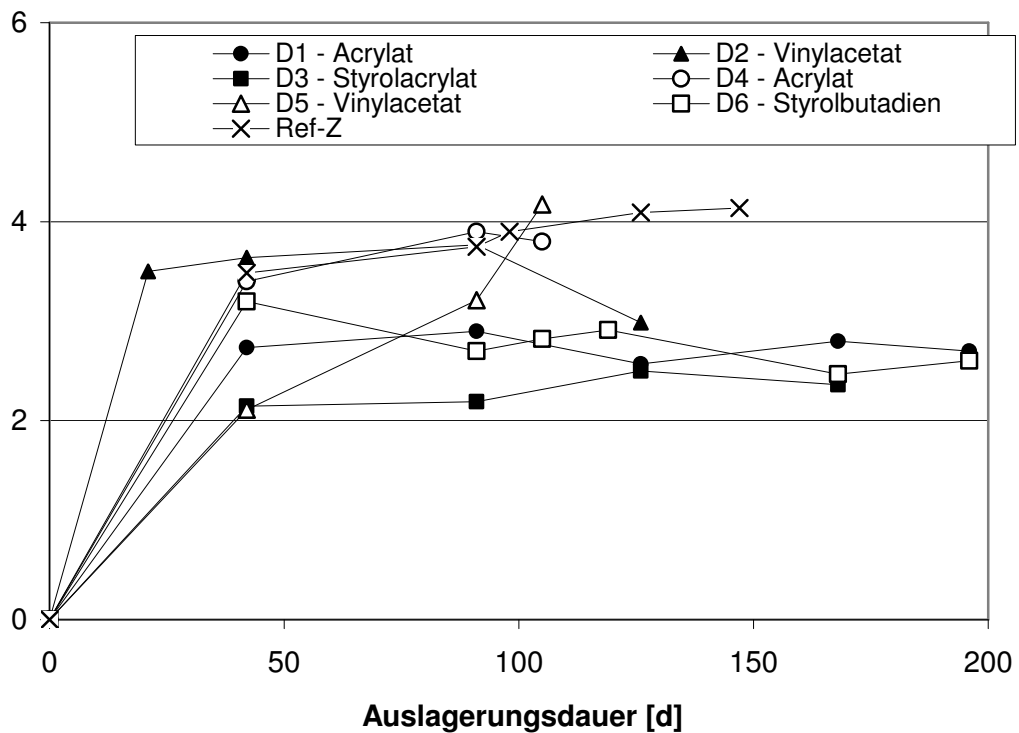


Bild A41: normierte Ettringitneubildung der Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,05$

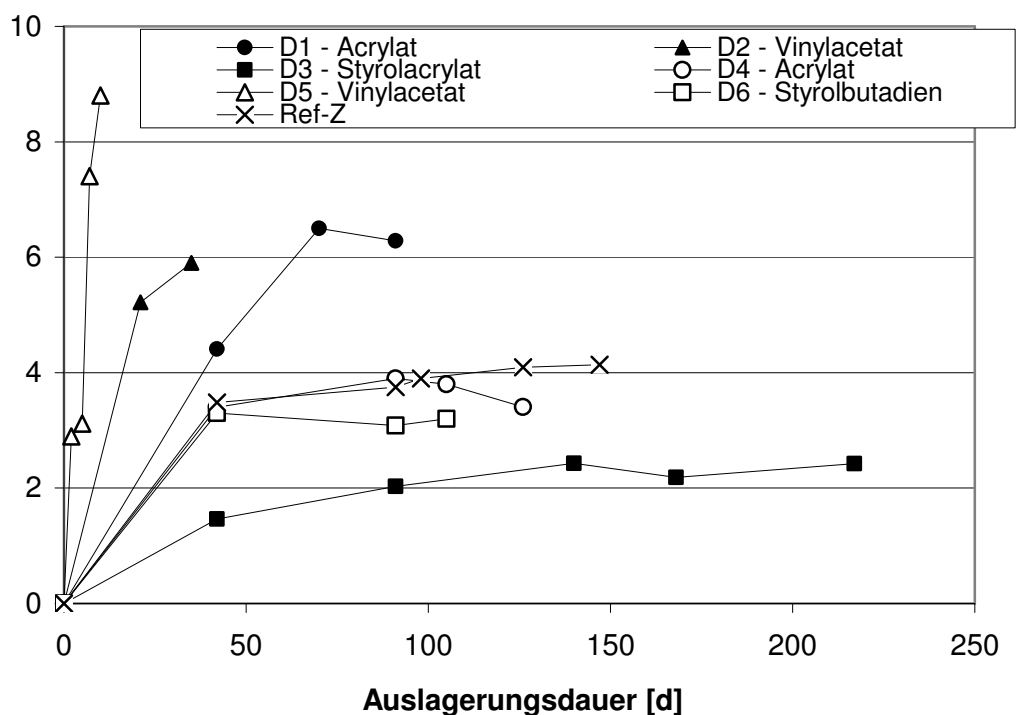


Bild A42: normierte Ettringitneubildung der Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,40$, $k/z = 0,10$

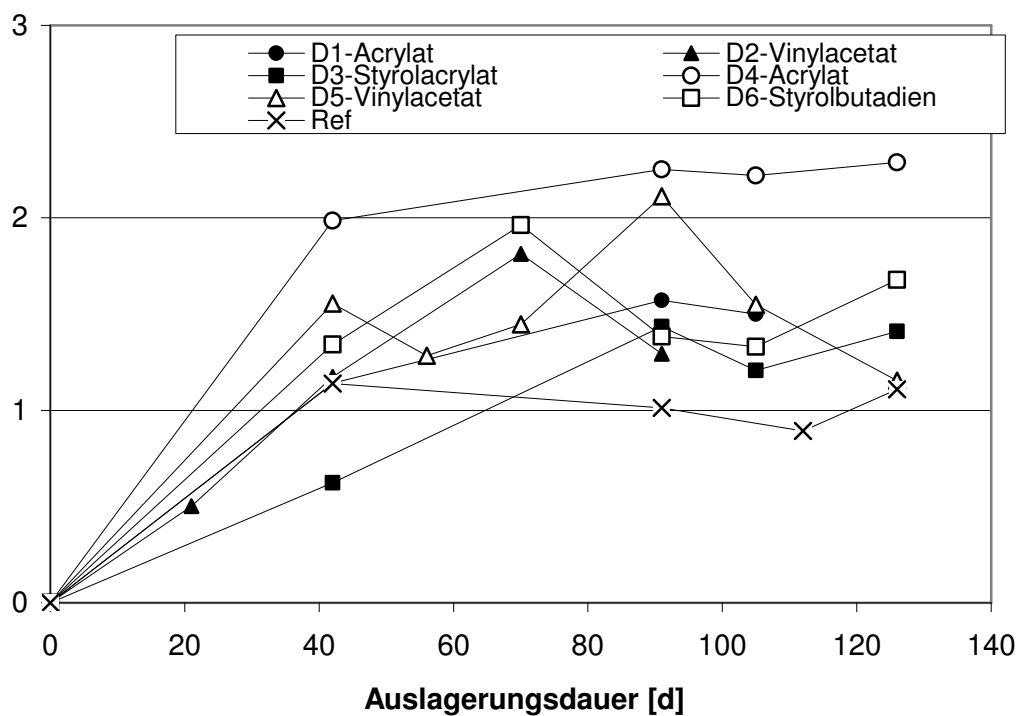


Bild A43: normierte Ettringitneubildung der Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,05$

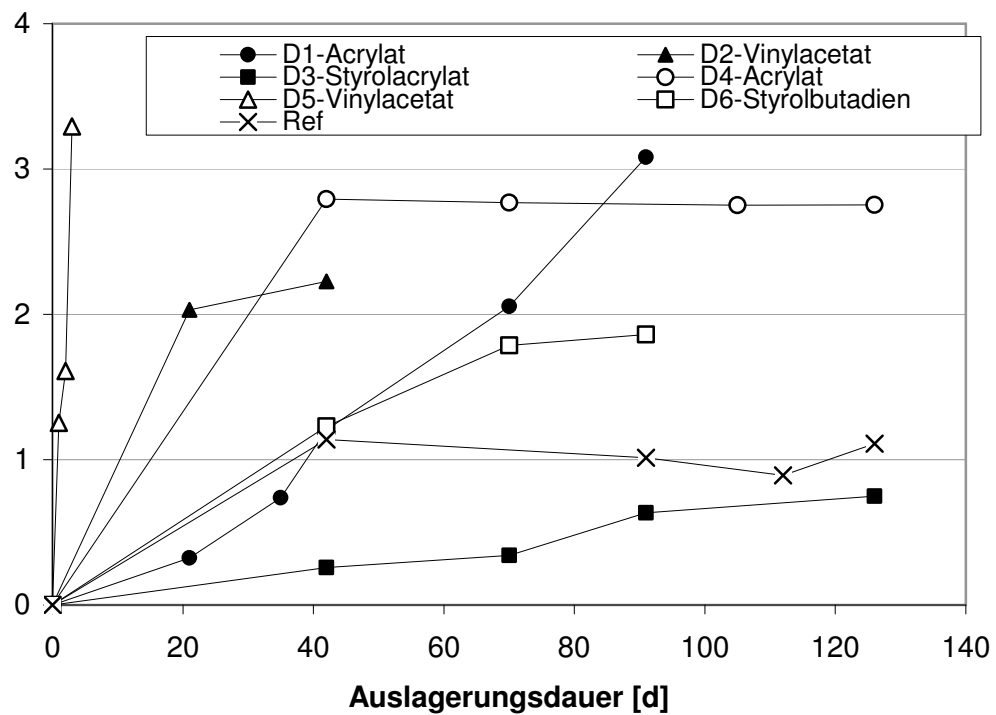


Bild A44: normierte Ettringitneubildung der Zementsteine über die Dauer der Auslagerung in 5%-iger Na_2SO_4 -Lösung, $w/z = 0,50$, $k/z = 0,10$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Claudia Kasischke, geb. Berken
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder
Geburtsdatum	05. Juli 1974
Geburtsort	Münster

Ausbildung

1980 – 1984	Wicherngrundschule, Nordwalde
1984 – 1993	Gymnasium Augustinianum, Greven Allgemeine Hochschulreife
1993 – 1996	Studium des Bauingenieurwesens an der FH Münster, Fachrichtung konstruktiver Ingenieurbau; Diplom (FH) über Knicksicherheitsnachweise von Stahlbeton- Druckgliedern
1996 – 2001	Studium des Bauingenieurwesens an der TU Braunschweig, Vertiefung Massivbau, Statik, Baustofftechnologie; Diplom über Transportprozesse in Kunststoffen

Beruflicher Werdegang

1999 – 2001	freie Mitarbeiterin im Ingenieurbüro R. Jeche, Braunschweig Architekturbüro H. Krampitz, Braunschweig Ingenieurbüro T. Wagenführer, Wolfenbüttel
2001 – 2010	wiss. Mitarbeiterin am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) der TU Braunschweig, Fachgebiet Struktur und Anwendung der Baustoffe
seit 2010	Ingenieurbüro H. Hahn, Lehre-Wendhausen